

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-214772

(43)Date of publication of application : 31.07.2002

(51)Int.Cl. G03F 7/004

G03F 7/038

H01J 11/02

(21)Application number : 2001- (71)Applicant : TORAY IND INC
365563

(22)Date of filing : 18.03.1996 (72)Inventor : IGUCHI YUICHIRO
MASAKI YOSHIKI
IWANAGA KEIJI

(30)Priority

Priority number : 07144771 Priority date : 12.06.1995 Priority country : JP
07321793 11.12.1995 JP
07321795 11.12.1995 JP

(54) PHOTSENSITIVE PASTE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photosensitive paste capable of

forming a pattern having a high aspect ratio and high precision, particularly the partition wall layers of a display.

SOLUTION: The photosensitive paste contains inorganic fine particles containing ≥ 60 wt.% fine glass particles having 350-600°C heat softening temperature and an average refractive index of 1.5-1.7 and a photosensitive organic component as essential components. The average refractive index N1 of the inorganic fine particles and the average refractive index N2 of the organic component satisfy the inequality $-0.1 < N1 - N2 < 0.1$.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 30.11.2001

[Date of sending the examiner's
decision of rejection]

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3716787

[Date of registration] 09.09.2005

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The photosensitive paste whose average refractive index N_1 of a non-subtlety particle and average refractive index N_2 of an organic component heat softening temperature is the photosensitive paste which uses as an indispensable component the non-subtlety particle in which 350-600 degrees C and an average refractive index contain the glass particles of the range of 1.5-1.7 60% of the weight or more, and a photosensitive organic component, and are characterized by filling a degree type.

- $0.1 < N_1 - N_2 < 0.1$ -- [Claim 2] The photosensitive paste according to claim 1 characterized by an average refractive index using the glass particles of the range of 1.55-1.65.

[Claim 3] The photosensitive paste according to claim 1 characterized by consisting of 50 - 95% of the weight of a non-subtlety particle, and 5 - 50% of the weight of an organic component.

[Claim 4] The photosensitive paste according to claim 1 characterized by a line coefficient of thermal expansion using the glass particles of 50 to 90x10⁷ as glass particles.

[Claim 5] The photosensitive paste according to claim 1 characterized by containing at least one kind in the bismuth oxide and lead oxide, and the sum total of the content using 5 - 50% of the weight of glass particles as glass particles.

[Claim 6] The photosensitive paste according to claim 1 characterized by containing at least one kind in lithium oxide, sodium oxide, and potassium oxide,

and the sum total of the content using 3 - 20% of the weight of glass particles as glass particles.

[Claim 7] The photosensitive paste according to claim 1 characterized by using the glass particles which contain the bisumuth oxide five to 30% of the weight, and contain at least one kind in lithium oxide, sodium oxide, and potassium oxide three to 15% of the weight as glass particles.

[Claim 8] The photosensitive paste according to claim 1 characterized by using the glass particles which contain boron oxide for oxidation silicon five to 50% of the weight three to 60% of the weight as glass particles.

[Claim 9] The photosensitive paste according to claim 1 characterized by using the glass particles which contain boron oxide for oxidization silicon three to 60% of the weight, and contain an aluminum oxide for the barium oxide one to 30% of the weight one to 30% of the weight five to 50% of the weight as glass particles.

[Claim 10] The photosensitive paste according to claim 1 characterized by using with a 80-piece rate [of a globular form / several / % or more] glass particles as glass particles.

[Claim 11] The photosensitive paste according to claim 1 characterized by including the oligomer or the polymer of weight average molecular weight 500-100,000 which contains a carboxyl group in intramolecular ten to 90% of the weight in an organic component.

[Claim 12] The photosensitive paste according to claim 1 characterized by including the oligomer or the polymer of weight average molecular weight 500-100,000 which has a partial saturation double bond in intramolecular ten to 90% of the weight in an organic component.

[Claim 13] The photosensitive paste according to claim 1 characterized by including the oligomer or the polymer containing a carboxyl group and a partial saturation double bond of weight average molecular weight 500-100,000 ten to 90% of the weight in an organic component at intramolecular.

[Claim 14] The photosensitive paste according to claim 1 characterized by including the acrylate compound and/or methacrylate compound of many organic

functions ten to 80% of the weight in an organic component.

[Claim 15] The photosensitive paste according to claim 1 characterized by containing the benzene ring, a naphthalene ring, and a sulfur atom ten to 60% of the weight in total in an organic component.

[Claim 16] The photosensitive paste according to claim 1 characterized by containing the compound which has an ultraviolet absorption property in an organic component 0.05 to 5% of the weight.

[Claim 17] The photosensitive paste according to claim 16 characterized by using organic dye as a compound with an ultraviolet absorption property.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a photosensitive paste.

[0002] This invention is used for manufacture of the display which needs glass septum layers including a plasma display and a plasma-address-liquid-crystal display.

[0003]

[Description of the Prior Art] In recent years, in the display, small and highly minute-ization are progressing and improvement in technical is desired also for the pattern processing technique in connection with it. Especially, septum formation of a plasma display panel is expected the ingredient which can perform pattern processing in high degree of accuracy and a high aspect ratio in inorganic materials, such as glass.

[0004] When performing pattern processing of an inorganic material conventionally, many screen-stencil by the paste which consists of inorganic powder and an organic binder is used. However, screen-stencil had the fault that a pattern with a high precision could not be formed.

[0005] In JP,1-296534,A, JP,2-165538,A, and JP,5-342992,A, the approach of forming in a photolithography technique, using a photosensitive paste as an approach of improving this problem is proposed. However, since the processing process (screen-stencil, exposure, and development) of multiple times was needed when carrying out pattern processing of the thing of thickness which exceeds 80 micrometers since the sensibility and resolution of a photosensitive paste are low and a high aspect ratio and a high definition septum are not obtained, there was a fault to which a process becomes long.

[0006] Moreover, in JP,2-165538,A, after coating a photosensitive paste on a transfer paper, the approach the approach of imprinting an imprint film on a glass substrate and forming a septum fills up a dielectric paste with JP,3-57138,A into the slot on the photoresist layer, and forms a septum is proposed, respectively. Moreover, in JP,4-109536,A, the approach of forming a septum using a photosensitive organic film is proposed. However, by these approaches, since an imprint film, and a photoresist or an organic film was needed, there was a trouble that a process increased. Moreover, it has come to obtain the septum which has a high definition and a high aspect ratio.

[0007] Moreover, also when forming the pattern of an insulator layer or a dielectric layer in addition to a septum, the same technical problem occurs.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention aims at offering the paste which enables a high aspect ratio and pattern formation of high degree of accuracy, especially formation of the septum layer of a display.

[0009]

[Means for Solving the Problem] As for the object of this invention, heat softening temperature is attained by the photosensitive paste with which 350-600 degrees C and an average refractive index are the photosensitive pastes with which the non-subtlety particle which contains the glass particles of the range of 1.5-1.7 60% of the weight or more, and a photosensitive organic component are used as an indispensable component, and it is characterized by the average refractive index N_1 of a non-subtlety particle and the average refractive index N_2 of an organic component filling $-0.1 < N_1 - N_2 < 0.1$.

[0010]

[Embodiment of the Invention] This invention is a photosensitive paste which uses as an indispensable component the organic component which contains a photosensitive compound on a glass substrate, and glass particles.

[0011] The septum layer of high degree of accuracy can be formed at a simpler process by performing the above process at once especially. For that purpose, although the formation of thick-film sensitization of a photosensitive paste was indispensable, the conventional photosensitive paste of thick-film photosensitivity was inadequate, and in order to expose a photosensitive paste with a thickness of 100 micrometers or more, the spreading process-exposure process needed to be repeated two or more times. Therefore, there was a problem that the precision of pattern formation fell.

[0012] As a result of thinking that it is what the cause which cannot carry out [thick-film ****]-izing depends on light scattering inside a photosensitive paste and inquiring wholeheartedly, by performing refractive-index control of the organic component under photosensitive paste, and a mineral constituent, artificers reduced the echo and dispersion by the interface of an organic component and a mineral constituent, and found out that pattern processing of a

high aspect ratio and high degree of accuracy was attained.

[0013] It can attain by using the photosensitive paste specifically characterized by the difference of the average refractive index of an organic component and the average refractive index of a non-subtlety particle being 0.1 or less. Since internal dispersion and optical absorption of a particle can be especially controlled compared with a metal, the ceramics, a pigment, etc. when glass particles are used as a non-subtlety particle like the septum of a plasma display, it is more effective.

[0014] That it is 70 - 95 % of the weight has still smaller contraction at the time of baking 50 to 95% of the weight, and the content of the glass particles under paste becomes small and has the desirable configuration change by baking.

[0015] 0.07 or less are more desirable still more desirable, and the difference of the average refractive index of an organic component and the average refractive index of glass particles can form the pattern of a high aspect ratio in high degree of accuracy, when the average refractive index N_1 of the glass particles under photosensitive paste and the refractive index N_2 of an organic component fill a degree type.

[0016] - When it takes into consideration that the refractive index of an organic component changes with $0.03 < N_1 - N_2 < 0.07$ and polymerizations, it is more desirable to fill a degree type.

[0017] The pattern of a high aspect ratio can be formed by filling the following formula about the refractive index N_3 after $2 < 0 < N_1 - N_0.07$ one side, and the average refractive index N_1 and organic component of glass particles carry out a polymerization by optical exposure.

[0018] - Although there will be especially no definition if the glass substrate used for $3 < 0.03 < N_1 - N_0.03$ this invention is well-known, the glass which carried out annealing treatment of common soda lime glass or the soda lime glass, or point [distortion / high] glass (for example, Asahi Glass Co., Ltd. make "PD-200") can be used. There is especially no definition in the size of a glass substrate, and glass with a thickness of 1-5mm can be used.

[0019] Moreover, it is common to use what carried out pattern formation of the electrode layer by the photolithography method which used screen-stencil and photosensitive conductive paste for silver, aluminum and copper, gold, nickel, tin oxide, ITO, etc. on the glass substrate. Furthermore, the glass substrate which prepared the dielectric layer on the electrode layer for stabilization of discharge may be used.

[0020] As glass particles used for this invention, if well-known, there will be especially no definition and the glass which uses the oxide of silicon and/or boron as an indispensable component will be used.

[0021] Although the particle diameter of glass particles is chosen in consideration of the configuration of the pattern which it is going to produce, it is desirable on pattern formation that 50-% of the weight particle diameter has the size 0.4-2 micrometers and whose 90-% of the weight particle diameter 0.1-10 micrometers and 10-% of the weight particle diameter are 4-10 micrometers, and uses the glass particles of specific surface area of $0.2-3\text{m}^2/\text{g}$.

[0022] Moreover, pattern NINGU of a high aspect ratio is possible by using glass particles with a spherical configuration as glass particles. Specifically, it is desirable that it is a 80-piece rate of a globular form several % or more. They are mean-particle-diameter [of 1.5-4 micrometers], and specific-surface-area $0.5-1.5\text{m}^2/\text{g}$, and a 90-piece rate of a globular form several % or more more preferably. The rate of a globular form is the rate of a particle of having the configuration of a globular form or an elliptic sphere, in microscope observation, and it is observed as circular and an ellipse form in an optical microscope.

[0023] When total light transmission with a wavelength of 436nm uses 50% or more of glass particles, the pattern of a more exact configuration can be obtained.

[0024] When using for the septum of a plasma display or a plasma-address-liquid-crystal display, in order that heat softening temperature may carry out pattern formation on a glass substrate 700 degrees C or less, it is desirable to use the glass particles whose heat softening temperature is 350-600 degrees C 60% of the weight or more as a non-subtlety particle.

[0025] Moreover, in order not to produce the camber of substrate glass at the time of baking, it is desirable 50 to 90x10⁻⁷ and that a line coefficient of thermal expansion uses the glass particles of 60 to 90x10⁻⁷ further.

[0026] As a presentation in glass particles, it is SiO₂. It is desirable to blend in 3 - 60% of the weight of the range, when it is less than 3 % of the weight, compactness, and the reinforcement and stability of a glass layer fall, and a coefficient of thermal expansion separates from a desired value, and a mismatch with a glass substrate tends to happen. Moreover, by carrying out to 60 or less % of the weight, there is an advantage, like heat softening temperature becomes low and baking to a glass substrate is attained.

[0027] By blending in 5 - 50% of the weight of the range, B₂O₃ can improve the electrical and electric equipment, a machine, and thermal properties, such as the compactness of electric insulation, reinforcement, a coefficient of thermal expansion, and an insulating layer. If 50 % of the weight is exceeded, the stability of glass will fall.

[0028] The glass paste which has the temperature characteristic which can carry out pattern processing on a glass substrate can be obtained by using the glass particles which include at least one kind in the bisumuth oxide, a lead oxide, lithium oxide, sodium oxide, and potassium oxide five to 50% of the weight. If 50 % of the weight is exceeded, the heat-resistant temperature of glass will become low too much, and baking of a up to [a glass substrate] will become difficult. Especially the thing for which the glass which contains the bisumuth oxide five to 50% of the weight is used has an advantage, like the pot life of a paste is long.

[0029] As a glass presentation containing the bisumuth oxide, it is Bi₂O₃ with the account of an oxide conversion chart. 5-50 % of the weight SiO₂ 3 - 60-% of the weight B₂O₃ It is desirable to contain a thing including 5 - 50% of the weight of a presentation 50% of the weight or more.

[0030] By the way, the glass generally used as an insulator has about 1.5 to 1.9 refractive index. When the average refractive index of an organic component

differs from the average refractive index of a non-subtlety particle greatly, the echo and dispersion by the interface of a non-subtlety particle and a photosensitive organic component become large, and a minute pattern is not obtained. Since the refractive indexes of a general organic component are 1.45-1.7, they can adjust the refractive index of a non-subtlety particle and an organic component by setting the average refractive index of a non-subtlety particle to 1.5-1.7. Preferably, there is an advantage to which the width of face of selection of an organic component spreads by making its refractive indexes 1.55-1.65.

[0031] Control of heat softening temperature and a coefficient of thermal expansion not only becomes easy by using the glass particles which contain the oxide of alkali metal, such as Na_2O , Li_2O , and K_2O , three to 20% of the weight in total, but since the average refractive index of glass can be made low, it becomes easy to make small a refractive-index difference with the organic substance. In order for the addition of the oxide of alkali metal to raise the stability of a paste, 20 or less % of the weight is desirable, and is 15 or less % of the weight more preferably.

[0032] Especially when stability of a paste can be comparatively made high and potassium oxide is used by using lithium oxide in alkali metal, since there is an advantage which can control comparatively little addition or a refractive index, addition of lithium oxide and potassium oxide is effective also in alkali-metal oxide.

[0033] Consequently, it can be burned on a glass substrate, and has possible heat softening temperature, an average refractive index can be set to 1.5-1.7, and it becomes easy to make small a refractive-index difference with an organic component.

[0034] Although the glass containing PbO or Bi_2O_3 is desirable from heat softening temperature or the point of waterproof improvement, the glass particles which contain PbO and Bi_2O_3 10% of the weight or more have many from which a refractive index becomes 1.6 or more. For this reason, control of heat softening temperature, a coefficient of thermal expansion, a water resisting property, and a

refractive index becomes easy by using together the oxide and PbO(s) of alkali metal, such as Na₂O, Li₂O, and K₂O, and Bi₂O₃.

[0035] Moreover, although aluminum₂O₃, BaO, CaO, MgO, TiO₂, ZnO, ZrO₂, etc. can improve altitude and workability by adding especially aluminum₂O₃, and BaO and ZnO in glass particles, from the point of control of heat softening temperature, a coefficient of thermal expansion, and a refractive index, the content has 40 or less desirable % of the weight, and it is 30 or less % of the weight more preferably, and the sum total of these contents is 50 or less % of the weight.

[0036] Moreover, when heat softening temperature adds glass particles and a ceramic particle 600 degrees C or more in 40 or less % of the weight of the range during the paste used for this invention, contraction at the time of baking can be controlled. However, the refractive-index difference of the non-subtlety particle used in this case is important when that it is 0.05 or less improves [precision] pattern formation further 0.1 or less.

[0037] Refractometry of the glass particles in this invention can be performed with a Becke method. The refractive index is exact when measuring on exposure wavelength checks effectiveness. It is desirable to measure with the light of the wavelength of the range of 350-650nm especially. Furthermore, the refractometry in i line (365nm) or g line (436nm) is desirable.

[0038] Moreover, when black-izing a septum layer in order to improve the contrast of a plasma display, a black septum can be formed by including a black metallic oxide one to 10% of the weight during the photosensitive paste to be used.

[0039] In this case, as a black metallic oxide to be used, a black septum layer can be formed by including three or more sorts preferably at least one sort in the oxide of Cr, Fe, Co, Mn, and Cu. A blacker septum layer can be formed by containing the oxide of Fe and Mn 0.5% of the weight or more especially, respectively.

[0040] The organic component used in this invention is an organic component

under paste containing the photosensitive organic substance (part excluding the mineral constituent from the paste).

[0041] It is desirable that the content of a photosensitive component is 30 % of the weight or more further 10% of the weight or more in an organic component about the photosensitive paste used for this invention in respect of the sensibility to light.

[0042] An organic component contains the photosensitive component chosen from at least one kind in a photosensitive monomer, photosensitive oligomer, and photosensitive polymer, and adding additive components, such as a binder, a photopolymerization initiator, an ultraviolet-rays extinction agent, a sensitizer, a sensitization assistant, polymerization inhibitor, a plasticizer, a thickener, an organic solvent, an anti-oxidant, a dispersant, an organic or inorganic suspending agent, and a leveling agent, is also performed further if needed.

[0043] As a photosensitive component, there are a thing of an optical insolubilization mold and a thing of an optical solubilization mold, and some which are called so-called diazo resin, such as a condensate of the (thing C) diazo ** amine and formaldehyde containing photosensitive compounds, such as a (thing B) aromatic series diazo compound containing the monomer of functionality which has [one or more] a partial saturation radical etc. in (A) intramolecular, oligomer, and a polymer, an aromatic series azide compound, and an organic halogenated compound, are one of things of an optical insolubilization mold.

[0044] Moreover, as a thing of an optical meltable mold, a phenol, the naphthoquinone 1 of novolak resin, 2-diazido-5-sulfonate, etc. combined (thing E) quinone diazo ** containing the mineral salt of the (D) diazo compound, complex with an organic acid, and quinone diazo ** with the suitable polymer binder.

[0045] All the above-mentioned things can be used for the photosensitive component used in this invention. The photosensitive component which can mix with a non-subtlety particle and can be used simple as a photosensitive paste

has the desirable thing of (1).

[0046] As a photosensitive monomer, it is a compound containing a carbon-carbon unsaturated bond. As the concrete example, methyl acrylate, ethyl acrylate, n-propylacrylate, isopropyl acrylate, n-butyl acrylate, sec-butyl acrylate, sec-butyl acrylate, ISO-butyl acrylate, tert-butyl acrylate, n-pentyl acrylate, allyl compound acrylate, Benzyl acrylate, butoxy ethyl acrylate, butoxy triethylene glycol acrylate, Cyclohexyl acrylate, dicyclopentanil acrylate, dicyclopentenylacrylate, 2-ethylhexyl acrylate, glycerol acrylate, glycidyl acrylate, Heptadecafluorodecyl acrylate, 2-hydroxyethyl acrylate, ISOBO nil acrylate, 2-hydroxypropyl acrylate, ISODEKI sill acrylate, Iso octyl acrylate, laurylacrylate, 2-methoxy ethyl acrylate, Methoxy ethylene glycol acrylate, methoxy diethylene-glycol acrylate, Octaphloropentyl acrylate, phenoxy ethyl acrylate, Stearylacrylate, triphloroethyl acrylate, arylation cyclohexyl diacrylate, 1,4-butanediol diacrylate, 1,3-butylene-glycol diacrylate, Ethylene glycol diacrylate, diethylene glycol diacrylate, Triethylene glycol diacrylate, polyethylene-glycol diacrylate, Dipentaerythritol hexaacrylate, dipentaerythritolmonohydroxypentaacrylate, Ditrिमethylolpropanetetraacrylate, glycerol diacrylate, Methoxy-ized cyclohexyl diacrylate, neopentyl glycol diacrylate, Propylene glycol diacrylate, polypropylene-glycol diacrylate, Triglycerol diacrylate, trimethylolpropane triacrylate, Acrylamide, aminoethyl acrylate, phenyl acrylate, Phenoxy ethyl acrylate, benzyl acrylate, 1-naphthyl acrylate, 2-naphthyl acrylate, bisphenol A diacrylate, the diacrylate of the bisphenol A-ethyleneoxide addition product, The diacrylate of the bisphenol A-propylene oxide addition product, the monomer which permuted 1-5 in thiophenol acrylate, benzyl mercaptan acrylate, and the hydrogen atom of these rings by chlorine or the bromine atom -- or Styrene, p-methyl styrene, o-methyl styrene, m-methyl styrene, Chlorination styrene, bromination styrene, alpha methyl styrene, chlorination alpha methyl styrene, Bromination alpha methyl styrene, chloro methyl styrene, hydroxy methyl styrene, Cull BOSHICI methyl styrene, vinyl naphthalene, a vinyl anthracene, What was changed into methacrylate, gamma-methacryloxypropyl trimethoxy silane, a 1-

vinyl-2-pyrrolidone, etc. are mentioned [all / a part or] in the acrylate of vinylcarbazole and the intramolecular of the above-mentioned compound.

[0047] this invention -- these -- one sort -- or two or more sorts can be used.

[0048] The development nature after sensitization can be improved by adding partial saturation acids, such as unsaturated carboxylic acid, in addition to these. As a concrete example of unsaturated carboxylic acid, an acrylic acid, methacrylic acid, an itaconic acid, a crotonic acid, a maleic acid, a fumaric acid, vinyl acetic acids, or these acid anhydrides are raised.

[0049] As a binder, polyvinyl alcohol, a polyvinyl butyral, a methacrylic ester polymer, an acrylic ester polymer, an acrylic ester-methacrylic ester copolymer, an alpha-methyl-styrene polymer, butyl methacrylate resin, etc. are raised.

[0050] Moreover, oligomer and the polymer which were obtained by carrying out the polymerization of at least one kind in the compound which has the above-mentioned carbon-carbon double bond can be used.

[0051] In case a polymerization is carried out, the content of these monomers can copolymerize with other photosensitive monomers 10% of the weight or more so that it may become 35% of the weight or more still more preferably.

[0052] As a monomer to copolymerize, the development nature after sensitization can be improved by copolymerizing partial saturation acids, such as unsaturated carboxylic acid. As a concrete example of unsaturated carboxylic acid, an acrylic acid, methacrylic acid, an itaconic acid, a crotonic acid, a maleic acid, a fumaric acid, vinyl acetic acids, or these acid anhydrides are raised.

[0053] In this way, the acid number (AV) of the polymer which has acidic groups, such as a carboxyl group, in the obtained side chain, or oligomer has the desirable range of 70-140 to 50-180, and a pan. Development allowance width of face becomes it narrow that the acid number is less than 50. Moreover, if developer concentration is made deep in order for the solubility over the developer of an unexposed part to fall, if the acid number exceeds 180, peeling will occur to the exposure section and a high definition pattern will be hard to be obtained.

[0054] It can use as photosensitive polymer with photosensitivity, or photosensitive oligomer to the polymer or oligomer shown above by making a photoreaction nature machine add to a side chain or a molecule end.

[0055] A desirable photoreaction nature machine has an ethylene nature partial saturation radical. As an ethylene nature partial saturation radical, a vinyl group, an allyl group, an acrylic radical, an methacrylic radical, etc. are raised.

[0056] The approach of making such a side chain adding to oligomer or a polymer has the approach of making carry out the addition reaction of the ethylene nature unsaturated compound and acrylic-acid chloride which have a glycidyl group and an isocyanate radical, methacrylic-acid chloride, or the allyl chloride, and making it to the sulfhydryl group, the amino group, hydroxyl group, and carboxyl group in a polymer.

[0057] As an ethylene nature unsaturated compound which has a glycidyl group, metaglycidyl acrylate, glycidyl methacrylate, allyl glycidyl ether, ethyl metaglycidyl acrylate, crotonylglycidyl ether, crotonic-acid glycidyl ether, isocrotonic acid glycidyl ether, etc. are raised.

[0058] As an ethylene nature unsaturated compound which has an isocyanate radical, there are acryloyl (meta) isocyanate, acryloyl (meta) ethyl isocyanate, etc.

[0059] Moreover, as for the ethylene nature unsaturated compound and acrylic-acid chloride which have a glycidyl group and an isocyanate radical, methacrylic-acid chloride, or an allyl chloride, it is desirable to carry out 0.05-1-mol equivalent addition to the sulfhydryl group, the amino group, hydroxyl group, and carboxyl group in a polymer.

[0060] As a concrete example as a photopolymerization initiator, a benzophenone, methyl o-benzoylbenzoate, A 4 and 4-bis(dimethylamine) benzophenone, 4, and 4-bis(diethylamino) benzophenone, 4 and 4-dichloro benzophenone, 4-benzoyl-4-methyl diphenyl ketone, dibenzyl ketone and full -- me -- non, 2, and 2-diethoxy acetophenone -- A 2 and 2-dimethoxy-2-phenyl-2-phenyl acetophenone, 2-hydroxy-2-methylpropiohenone, a p-t-butyl dichloro acetophenone, A thioxan ton, 2-methylthio xanthone, 2-chloro thioxan ton, 2-

isopropyl thioxan ton, a diethyl thioxan ton, benzyl, Benzyl dimethyl beam Norian, a benzyl methoxy ethyl acetal, A benzoin, benzoin methyl ether, benzoin butyl ether, Anthraquinone, 2-t-butyl anthraquinone, 2-amyl anthraquinone, beta-KURORU anthraquinone, an anthrone, benzanthrone, dibenzosulfone, A methylene anthrone, 4-azide benzal acetophenone, 2, a 6-bis(p-azide benzylidene) cyclohexanone, 2, 6-bis(p-azide benzylidene)-4-methylcyclohexanone, The 2-phenyl -1, a 2-swine dione-2-(o-methoxycarbonyl) oxime, A 1-phenyl-propane dione-2-(o-ethoxycarbonyl) oxime, 1, a 3-diphenyl-propane trione-2-(o-ethoxycarbonyl) oxime, 1 - Phenyl-3-ethoxy-propane trione-2-(o-benzoyl) oxime, A Michler's ketone, 2-methyl-[4-(methylthio) phenyl]-2-morpholino-1-propanone, Naphthalene sulfonyl chloride, quinoline sulfonyl chloride, N-phenylthio acridone, 4, and 4-azobisisobutyronitril, Diphenyl disulfide, bends thiazole disulfide, triphenyl HORUFIN, The coloring matter of photoreduction nature, such as a camphor quinone, 4 bromination carbon, a TORIBUROMO phenyl sulfone, a peroxidation benzoin and eosine, and a methylene blue, the combination of reducing agents, such as an ascorbic acid and triethanolamine, etc. are raised. this invention -- these -- one sort -- or two or more sorts can be used. It is added in 0.05 - 10% of the weight of the range to a photosensitive component, and a photopolymerization initiator is 0.1 - 5 % of the weight more preferably. When there are too few amounts of a polymerization initiator, photosensitivity becomes poor, and if there are too many amounts of a photopolymerization initiator, there is a possibility that the survival rate of the exposure section may become small too much.

[0061] It is also effective to add an ultraviolet-rays extinction agent. A high aspect ratio, a high definition, and high resolution are obtained by adding the high extinction agent of the ultraviolet absorption effectiveness. The organic system color which has a high UV absorption coefficient in [wavelength] 350-450nm is preferably used also by in what consists of an organic system color as an ultraviolet-rays extinction agent. Specifically, azo dye, an amino ketone system color, xanthene dye, quinoline dye, an amino ketone system color, an

anthraquinone system, a benzophenone system, a diphenyl cyanoacrylate system, a triazine system, a p-aminobenzoic acid system color, etc. can be used. Also when it adds as an extinction agent, since an organic system color can lessen lowering of the insulator layer property by the extinction agent without remaining in the insulator layer after baking, it is desirable. An azo system and a benzophenone system color are desirable also in these. The addition of organic dye has 0.05 - 5 desirable % of the weight. At 0.05 or less % of the weight, since the insulator layer property after baking will fall if the addition effectiveness of an ultraviolet-rays extinction agent decreases and 5 % of the weight is exceeded, it is not desirable. It is 0.15 - 1 % of the weight more preferably. If an example of the addition approach of an ultraviolet-rays extinction agent which consists of an organic pigment is raised, the solution which dissolved the organic pigment in the organic solvent beforehand will be produced, and then it can do by drying after mixing glass powder in this organic solvent. The so-called powder of the shape of a capsule which carried out the coat of the organic film to each powder front face of glass powder by this approach is producible.

[0062] In this invention, the metal and oxides which are contained in a non-subtlety particle, such as Pb, Fe, Cd, Mn, Co, and Mg, react with the photosensitive component contained during a paste, a paste gels for a short time and there is a case where it becomes impossible to apply. In order to prevent such a reaction, it is desirable to add a stabilizing agent and to prevent gelation. As a stabilizing agent to be used, a triazole compound is used preferably. Benzotriazol acts effectively also especially in a triazole compound. If an example of the surface preparation of the glass powder by the benzotriazol used in this invention is raised, after dissolving the benzotriazol of a predetermined amount in organic solvents, such as methyl acetate, ethyl acetate, ethyl alcohol, and methyl alcohol, to a non-subtlety particle, it will dip into a solution for 1 to 24 hours so that these particles can fully dip. The powder which it seasoned naturally under 20-30 degrees C preferably, and the solvent was evaporated after dipping, and performed triazole processing is produced. The rate (a

stabilizing agent / non-subtlety particle) of the stabilizing agent used has 0.05 - 5 desirable % of the weight.

[0063] A sensitizer is added in order to raise sensibility. As an example of a sensitizer, 2, 4-diethyl thioxan ton, an isopropyl thioxan ton, 2, 3-bis(4-diethylamino benzal) cyclopentanone, 2, a 6-bis(4-dimethyl AMINI benzal) cyclohexanone, 2, 6-bis(4-dimethylamino benzal)-4-methylcyclohexanone, A Michler's-ketone, 4, and 4-bis(diethylamino)-benzophenone, A 4 and 4-bis(dimethylamino) chalcone, 4, and 4-bis(diethylamino) chalcone, p-dimethylamino thinner millimeter DENINDANON, p-dimethylamino benzylidene in DANON, 2 -(p-dimethylamino phenyl vinylene)- Iso naphth thiazole, 1, a 3-bis(4-dimethylamino benzal) acetone, 1, a 3-carbonyl-bis(4-diethylamino benzal) acetone, A 3 and 3-carbonyl-screw (7-diethylamino coumarin), N-phenyl-N-ethyl ethanolamine, N-phenyl ethanolamine, N-tolyl diethanolamine, N-phenyl ethanolamine, Dimethylamino isoamyl benzoate, diethylamino isoamyl benzoate, 3-phenyl-5-benzoyl thio tetrazole, 1-phenyl-5-ethoxycarbonyl thio tetrazole, etc. are raised. this invention -- these -- one sort -- or two or more sorts can be used. In addition, there are some sensitizers which can be used also as a photopolymerization initiator. When adding a sensitizer to the photosensitive paste of this invention, the addition is usually 0.1 - 10 % of the weight more preferably 0.05 to 10% of the weight to a photosensitive component. If there are too few amounts of a sensitizer, the effectiveness of raising photosensitivity will not be demonstrated, but if there are too many amounts of a sensitizer, there is a possibility that the survival rate of the exposure section may become small too much.

[0064] Polymerization inhibitor is added in order to raise the thermal stability at the time of preservation. As a concrete example of polymerization inhibitor, the monoester ghost of a hydroquinone and a hydroquinone, an N-nitroso diphenylamine, phenothiazin, a p-t-butyl catechol, N-N phenyl naphthylamine, 2, 6-G t-butyl-p-methyl phenol, clo RANIRU, pyrogallol, etc. are mentioned. When adding polymerization inhibitor, the addition is usually 0.001 - 1 % of the weight

during a photosensitive paste.

[0065] As a concrete example of a plasticizer, dibutyl phthalate, dioctyl phthalate, a polyethylene glycol, a glycerol, etc. are raised.

[0066] An antioxidant is added in order to prevent oxidation of the acrylic copolymer at the time of preservation. As a concrete example of an anti-oxidant, 2,6-di-t-butyl-p-cresol, Butyl-ized hydroxyanisole, 2, 6-G t-4-ethylphenol, 2,2-methylene bis - (4-methyl-6-t-butylphenol), 2,2-methylene bis - (4-ethyl-6-t-butylphenol), 4 and 4-screw - (3-methyl-6-t-butylphenol), 1 and 1, 3-tris - (2-methyl-6-t-butylphenol), 1, 1, 3-tris-(2-methyl-4-hydroxy-t-buthylphenyl) butane, Bis[3 and 3-screw-(4-hydroxy-3-t-buthylphenyl) butyric acid] glycol ester, dilauryl CHIOJI propionate, triphenyl phosphite, etc. are mentioned. When adding an antioxidant, the addition of the addition is usually 0.001 - 1 % of the weight during a paste.

[0067] An organic solvent may be added to the photosensitive paste of this invention to adjust the viscosity of a solution. As an organic solvent used at this time, the mixture of organic solvents containing one or more of sorts of these [methyl cellosolve, ethylcellosolve, butyl cellosolve, a methyl ethyl ketone dioxane, an acetone, a cyclohexanone, cyclopentanone, isobutyl alcohol, isopropyl alcohol, a tetrahydrofuran, dimethyl sulfoxide, gamma-butyrolactone, a bromobenzene, a chlorobenzene, dibromo benzene, a dichlorobenzene, a BUROMO benzoic acid, a chloro benzoic acid, etc. and] is used.

[0068] The refractive index of an organic component is a refractive index of the organic component under paste at the time of exposing a photosensitive component by exposure. That is, when applying a paste and exposing after a desiccation process, it is the thing of the refractive index of the organic component under paste after a desiccation process.

[0069] The V-block bend method with which measurement of the refractive index in this invention is generally performed is desirable, and after the wavelength to measure applies a paste, when measuring on the wavelength of the light to expose checks effectiveness, it is exact. It is desirable to measure with the light

of the wavelength in the range of 350-650nm especially. Furthermore, the refractometry in i line (365nm) or g line (436nm) is desirable.

[0070] Moreover, in order to measure the refractive index after an organic component carries out a polymerization by optical exposure, it can measure by irradiating the same light as the case where an optical exposure is carried out [be / it / under / paste / receiving] only at an organic component.

[0071] A refractive index may become 1.6 or more and the glass powder which contains the bisumuth oxide which can burn on a glass substrate, and lead oxide 10% of the weight or more needs to make the refractive index of the organic substance high in this case.

[0072] In this case, it is effective in a raise in a refractive index to use the compound which needs to introduce a high refractive-index component into an organic component, and has a sulfur atom, a bromine atom, an iodine atom, a naphthalene ring, a biphenyl ring, an anthracene ring, and a carbazole ring in an organic component 10% of the weight or more. Moreover, high refractive-index-ization can be performed by containing the benzene ring 20% of the weight or more.

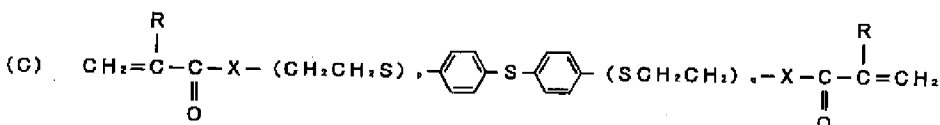
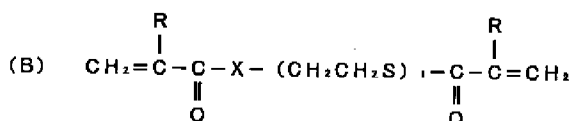
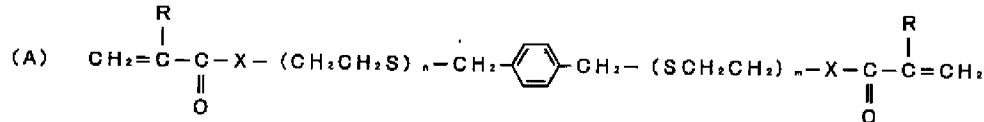
[0073] An organic component can be formed into a high refractive index simpler by containing a sulfur atom or a naphthalene ring 10% of the weight or more especially. However, since the problem that photosensitivity falls will occur if a content becomes 60% of the weight or more, it is desirable to contain in 10 - 60% of the weight of the range.

[0074] It is effective to use the compound which has a sulfur atom and a naphthalene ring in a photosensitive monomer or a binder as an approach of making the refractive index of an organic component high.

[0075] Considering a sulfur atom as a monomer containing an atom, the compound shown by the following general formula (A), (B), or (C) is raised to intramolecular. R in a structure expression shows a hydrogen atom or a methyl group.

[0076]

[Formula 1]



XはSまたはO、 l は1~3の整数、 m , n , p , q は0~3の整数

[0077] Moreover, since a refractive index becomes extremely high near the absorption wavelength when [this] what has absorption is used for exposure wavelength, a sensitizer can improve a refractive index by adding a sensitizer so much. It can add 0.5 to 10% of the weight during a paste as an addition of the sensitizer in this case. It is 1 - 6 % of the weight more preferably.

[0078] With 3 rollers or a kneading machine, to homogeneity, mixed distribution is carried out and a photosensitive paste usually produces them, after preparing various components, such as glass particles, an ultraviolet-rays extinction agent, photosensitive polymer, a photosensitive monomer, a photopolymerization initiator, and a solvent, so that it may become a predetermined presentation.

[0079] Although the viscosity of a paste is suitably adjusted by addition rates, such as a non-subtlety particle, a thickener, an organic solvent, a plasticizer, and a suspending agent, the range is 2000-200,000cps (centipoise). For example, when performing spreading to a glass substrate with a spin coat method, 2000-5000cps is desirable. In order to apply once with screen printing and to obtain 10-20 micrometers of thickness, 50,000-200,000cps is desirable. When using the blade coating-machine method, the die coating-machine method, etc., 2000-20000cps is desirable.

[0080] Next, this invention explains an example which performs pattern

processing of the septum layer of a plasma display. However, this invention is not limited to this.

[0081] A photosensitive paste is applied to complete spreading or a partial target on a glass substrate or the film made from a polymer. As the method of application, well-known approaches, such as screen-stencil, a bar coating machine, and a roll coater, can be used. Although spreading thickness can be adjusted by choosing the count of spreading, the gap of a coating machine, the mesh of a screen, and the viscosity of a paste, the thickness of 100-200 micrometers is required for the septum of a plasma display, and it is desirable to apply by the thickness of about 120-300 micrometers in consideration of contraction by desiccation or baking.

[0082] In order to raise the adhesion of a paste and a glass substrate here, surface treatment of a glass substrate can be performed. As surface-preparation liquid, a silane coupling agent, for example, vinyl trichlorosilane, Vinyltrimetoxysilane, vinyltriethoxysilane, tris-(2-methoxyethoxy) vinylsilane, Gamma-glycidoxypropyltrimetoxysilane, gamma-(methacryloxypropyl) trimethoxysilane, gamma (2-aminoethyl) aminopropyl trimethoxysilane, gamma-chloropropyltrimetoxysilane, gamma-mercapto propyltrimethoxysilane, gamma-aminopropyl triethoxysilane, etc. are an organic metal, for example, organic titanium, or organic aluminium, an organic zirconium, etc. What diluted the silane coupling agent or the organic metal with an organic solvent, for example, ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monoethyl ether, methyl alcohol, ethyl alcohol, propyl alcohol, butyl alcohol, etc. to 0.1 - 5% of concentration is used. Next, after applying this surface treatment liquid to homogeneity on a substrate by a spinner etc., when [the surface treatment of is possible by drying for 10 - 60 minutes at 80-140 degrees C] it applies on a polymer film, spreading of a up to [a glass substrate] can be performed simple again by sticking a photosensitive film-like paste sheet (photosensitive green sheet) on a glass substrate.

[0083] After applying, it exposes using an aligner. The approach of carrying out

mask exposure using a photo mask is common so that exposure may be performed by the usual photolithography. The mask to be used selects either a negative mold or a positive type according to the class of photosensitive organic component. Moreover, the approach of carrying out direct writing with laser light etc. may be used, without using a photo mask. As an aligner, a stepper exposure machine, a pro squeak tee exposure machine, etc. can be used.

[0084] It is desirable as an approach of forming a septum layer with a sufficient precision simple to perform an exposure process only once compared with the case where multiple times are exposed.

[0085] Moreover, when exposing a large area, after applying a photosensitive paste on substrates, such as a glass substrate, by exposing conveying, it is the exposure machine of a small effective exposure area, and a big area can be exposed.

[0086] Under the present circumstances, although a visible ray, a near ultraviolet ray, ultraviolet rays, an electron ray, an X-ray, laser light, etc. are mentioned, the activity light source used has desirable ultraviolet rays in these, and a low pressure mercury lamp, a high-pressure mercury-vapor lamp, an ultrahigh pressure mercury lamp, a halogen lamp, germicidal lamp glass, etc. can be used for it as that light source. An ultrahigh pressure mercury lamp is suitable also in these. Exposure conditions are 0.5 - 100 mW/cm², although it changes with spreading thickness. Exposure is performed for 0.5 - 30 minutes using the ultrahigh pressure mercury lamp of an output. Especially, light exposure is 2 0.3-5J/cm. It is desirable to perform exposure which is extent.

[0087] A pattern configuration can be improved by preparing an oxygen screen in the applied photosensitive paste front face. As an example of an oxygen screen, films, such as film, such as PVA and a cellulose, or polyester, are raised.

[0088] After concentration applies to homogeneity on a substrate the water solution which is 0.5 - 5 % of the weight by approaches, such as a spinner, by drying for 10 - 60 minutes at 70-90 degrees C, the formation approach of the PVA film evaporates moisture and is performed. Moreover, since it will be

smeared as an insulator layer, a sex will become good and evaporation will become easy if little addition of the alcohol is carried out into a water solution, it is desirable. The still more desirable solution concentration of PVA is 1 - 3 % of the weight. If it is in this range, sensibility will improve further. As for sensibility improving by PVA spreading, the following reason is presumed. That is, in case a photosensitive component carries out the photoreaction, if there is oxygen in air, it will be thought that the sensibility of photo-curing is blocked, but since excessive oxygen can be intercepted if there is film of PVA and sensibility improves at the time of exposure, it is desirable.

[0089] When using transparent films, such as polyester, and polypropylene, polyethylene, there is a method of sticking and using these films after the photosensitive paste after spreading.

[0090] After exposure, although negatives are developed using a developer, it carries out by dip coating, the spray method, and the brush method in this case.

[0091] The organic solvent which can dissolve the organic component under photosensitive paste can be used for a developer. Moreover, water may be added in the range in which the solvent power is not lost by this organic solvent. When the compound which has acidic groups, such as a carboxyl group, during a photosensitive paste exists, negatives can be developed in an alkali water solution. Although metal alkali water solutions, such as a sodium hydroxide and a calcium-hydroxide water solution, can be used as an alkali water solution, since having used the organic alkali water solution tends to remove an alkali component at the time of baking, it is desirable.

[0092] A well-known amine compound can be used as organic alkali. Specifically, tetramethylammonium hydroxide, trimethyl benzyl ammonium hydroxide, monoethanolamine, diethanolamine, etc. are mentioned. The concentration of an alkali water solution is usually 0.1 - 5 % of the weight more preferably 0.01 to 10% of the weight. Without removing an unexposed part, if alkali concentration is too low, if alkali concentration is too high, no possibility of making the pattern section exfoliating and making the exposure section corroding is easy to be.

Moreover, as for the development temperature at the time of development, it is desirable on production control to carry out at 20-50 degrees C.

[0093] Next, it calcinates with a firing furnace. Although a firing environments and temperature change with classes of a paste or substrate, they are calcinated in ambient atmospheres, such as nitrogen and hydrogen, among air. Burning temperature is performed at 400-610 degrees C. When carrying out pattern processing on a glass substrate, it calcinates by holding for 10 - 60 minutes at the temperature of 520-610 degrees C. As a firing furnace, the firing furnace of a batch type and the continuation mold firing furnace of a belt type can be used.

[0094] Moreover, 50-300-degree-C heating process may be introduced for the object of desiccation and a preliminary reaction in process [more than].

[0095] The glass substrate which has the septum layer obtained according to the above process can be used for a front-face [of a plasma display], or tooth-back side. Moreover, it can use as a substrate for discharging a part for the address part of a plasma-address-liquid-crystal display.

[0096] After applying a fluorescent substance between the formed septum layers, it seals setting the glass substrate on the tooth back of before, and the panel part of a plasma display can be manufactured by enclosing rare gas, such as helium, neon, and a xenon.

[0097] Furthermore, a plasma display can be manufactured by mounting the driver IC for actuation.

[0098]

[Example] An example is used for below and this invention is concretely explained to it. However, definition is not carried out for this invention to this. In addition, especially the concentration in an example and the example of a comparison (%) is weight % unless it refuses.

[0099] The example created the photosensitive paste which consists of glass particles and an organic component. It dissolved first, heating each component of an organic component at 80 degrees C, and the creation procedure added glass particles after that, and created the paste by kneading with a kneading machine.

The viscosity of a paste was adjusted in the amount of a solvent. In this example, gamma-butyl lactone was used in 10 - 40% of range.

[0100] Next, after applying by multiple-times spreading by screen printing on the soda glass substrate of 30cm angle so that it may become the spreading thickness of 100 micrometers, 150 micrometers, and 200 micrometers, it dried at 80 degrees C for 30 minutes.

[0101] Next, it exposed through the photo mask. The chromium mask designed so that the septum pattern formation of the shape of a stripe in pitch 220micrometer, the line breadth of 60 micrometers, and a plasma display might become possible was used for the mask. Exposure is 50 mW/cm². The ultrahigh pressure mercury lamp of an output performed ultraviolet-rays exposure for 2 minutes. Then, negatives were developed by being immersed in 1% water solution of monoethanolamine.

[0102] Furthermore, after drying the obtained glass substrate at 120 degrees C for 1 hour, baking was performed at 580 degrees C or 850 degrees C for 1 hour. About 20% of contraction arises by baking.

[0103] Assessment observed the pattern configuration (the line breadth of 50 micrometers, height of 80 micrometers or 120 micrometers, and pitch 220micrometer are a target) by electron microscope observation. When height of 80 micrometers, 120 micrometers, and a configuration with both good 160 micrometers were acquired, both (**, 80 micrometers, and 120 micrometers) evaluated by making into x the case where the good configuration is not acquired by lack etc. in the case where O and a configuration with good 80 micrometers are acquired.

[0104] 180-micrometer thickness was applied, and as a result of carrying out pattern formation, about what can form a good pattern, it evaluated as a double circle.

[0105] Moreover, after the refractive index of an organic component adjusted only the organic component under paste and passed through the desiccation process, it measured about light with a wavelength [in 25 degrees C] of 436nm

by the ellipsometry method.

[0106] Moreover, the paste presentation in an example is a presentation after an after [desiccation] process. The presentation before desiccation is a presentation ratio in a table except the amount of gamma-butyl lactone which is a solvent being 15% during the paste.

Pattern creation was performed using the photosensitive paste of the presentation shown in one to example 7 table 1. Baking was performed at 560 degrees C.

Pattern creation was performed using the photosensitive paste of the presentation shown in example of comparison 1 table 1. Baking was performed at 560 degrees C.

[0107]

[A table 1]

表 1

	実施例 1		実施例 2		実施例 3		実施例 4	
感光性有機成分	23%		23%		23%		23%	
感光性モノマー	TMPTA	6%	BMEXS-MA	6%	TMPTA	6%	TMPTA	6%
感光性ポリマー	ポリマー1	9%	ポリマー1	9%	ポリマー1	9%	ポリマー2	9%
光重合開始剤	MTPMP	1.7%	MTPMP	1.7%	MTPMP	1.7%	MTPMP	1.7%
	EPA	0.2%	EPA	0.2%	EPA	0.2%	EPA	0.2%
紫外線吸収剤	スダン	0.1%	スダン	0.1%	スダン	0.1%	スダン	0.1%
増感剤	DET	3%	DET	3%	DET	3%	DET	3%
有機溶媒	γ -BL	3%	γ -BL	3%	γ -BL	3%	γ -BL	3%
屈折率	1.56		1.60		1.56		1.53	
無機微粒子	77%		77%		77%		77%	
組 成	SiO ₂	36%	SiO ₂	6%	SiO ₂	27%	SiO ₂	36%
	B ₂ O ₃	18%	B ₂ O ₃	35%	B ₂ O ₃	25%	B ₂ O ₃	18%
	Li ₂ O	13%	BaO	12%	Li ₂ O	5%	Li ₂ O	2%
	BaO	3%	Al ₂ O ₃	2%	Bi ₂ O ₃	12%	BaO	5%
	Al ₂ O ₃	3%	Bi ₂ O ₃	20%	Al ₂ O ₃	3%	Al ₂ O ₃	3%
	ZnO	3%	Li ₂ O	2%	ZnO	5%	ZnO	3%
							K ₂ O	10%
球形率	92個数%		92個数%		92個数%		92個数%	
	平均粒子径	5.0 μ m	平均粒子径	5.0 μ m	平均粒子径	5.0 μ m	平均粒子径	5.0 μ m
屈折率	1.57		1.68		1.60		1.53	
パターン特性	○		○		○		○	

[0108]

[A table 2]

表 2

	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 1
感光性有機成分	23%	23%	23%	23%
感光性モノマー	TMPTA 6%	TMPTA 6%	TMPTA 6%	BMEXS-MA 15%
感光性ポリマー	ポリマー1 9%	ポリマー1 9%	ポリマー2 9%	
光重合開始剤	MTPMP 1.7%	MTPMP 1.7%	MTPMP 1.7%	MTPMP 1.7%
	EPA 0.2%	EPA 0.2%	EPA 0.2%	EPA 0.2%
紫外線吸収剤	スダン 0.1%	スダン 0.1%	スダン 0.1%	スダン 0.1%
増感剤	DET 3%	DET 3%	DET 3%	DET 3%
有機溶媒	γ -BL 3%	γ -BL 3%	γ -BL 3%	γ -BL 3%
屈折率	1.56	1.56	1.53	1.56
無機微粒子	77%	77%	77%	77%
組 成	SiO ₂ 16% B ₂ O ₃ 24% Li ₂ O 7% BaO 3% ZnO 17% MgO 4% CaO 3%	SiO ₂ 36% B ₂ O ₃ 16% Li ₂ O 11% BaO 4% Al ₂ O ₃ 6% ZnO 5%	SiO ₂ 36% B ₂ O ₃ 16% Li ₂ O 2% BaO 4% Al ₂ O ₃ 6% ZnO 5% K ₂ O 9%	SiO ₂ 14% BaO 11% B ₂ O ₃ 18% Bi ₂ O ₃ 22% ZnO 9% CaO 3%
球形率	90個数% 平均粒子径 4.1 μ m	90個数% 平均粒子径 2.9 μ m	92個数% 平均粒子径 2.5 μ m	92個数% 平均粒子径 5.0 μ m
屈折率	1.58	1.58	1.53	1.75
パターン特性	◎	◎	○	×

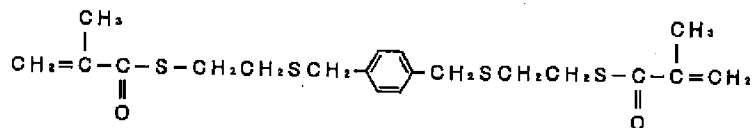
[0109] The abbreviated name in a table is shown below.

(The figure in the structure of polymers 1-2 shows the configuration mole ratio of each monomer)

TMPTA : trimethylolpropane triacrylate TBPMA : TORIBUROMO phenyl

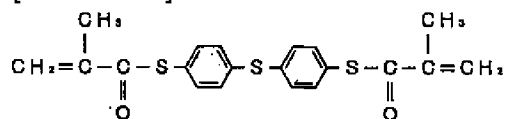
methacrylate TBB-ADA : Tetrabromobisphenol A diacrylate BMEXS-MA: [0110]

[Formula 2]



[0111] MPS-MA : [0112]

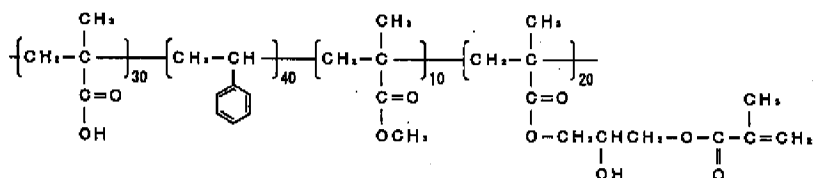
[Formula 3]



[0113]

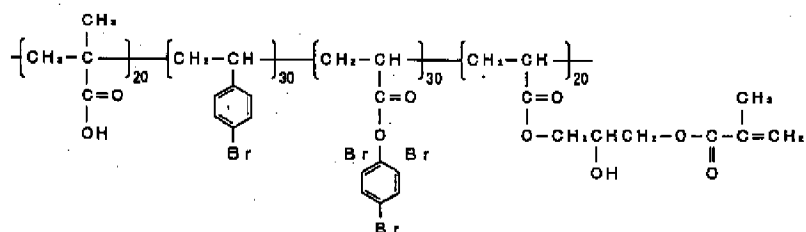
PVA : Polyvinyl alcohol SUDAN : Azo dye, C₂₄H₂₀N₄O YUPINARU D-50 :
 Benzophenone system color (YUPINARU D-50) C₁₃H₁₀O₅MTPMP : 2-methyl-1-[4-(methylthio) phenyl]-2- Morpholino propane-1
 EPA : p-dimethylamino ethyl benzoate ester DET : 2, 4-diethyl thioxan ton gamma-BL : Gamma-butyrolactone
 polymer 1 : [0114]

[Formula 4]



[0115] Polymer 2 : [0116]

[Formula 5]



[0117]

[Effect of the Invention] With the photosensitive paste of this invention, the septum of high degree of accuracy can be formed at a simple process.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-214772
(P2002-214772A)

(43) 公開日 平成14年7月31日 (2002.7.31)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト* (参考)
G 0 3 F 7/004	5 0 1	G 0 3 F 7/004	5 0 1 2 H 0 2 6
7/038	5 0 1	7/038	5 0 1 5 C 0 4 0
H 0 1 J 11/02		H 0 1 J 11/02	B

審査請求 有 請求項の数17 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2001-365563 (P2001-365563)	(71) 出願人	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(62) 分割の表示	特願平8-61047の分割	(72) 発明者	井口 雄一朗 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
(22) 出願日	平成8年3月18日 (1996.3.18)	(72) 発明者	正木 孝樹 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
(31) 優先権主張番号	特願平7-144771	(72) 発明者	岩永 慶二 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
(32) 優先日	平成7年6月12日 (1995.6.12)		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願平7-321793		
(32) 優先日	平成7年12月11日 (1995.12.11)		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願平7-321795		
(32) 優先日	平成7年12月11日 (1995.12.11)		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感光性ペースト

(57) 【要約】

【課題】 高アスペクト比かつ高精度のパターン形成、特にディスプレイの隔壁層の形成を可能にするペーストを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】 本発明の目的は、熱軟化温度が350～600℃かつ平均屈折率が1.5～1.7の範囲のガラス微粒子を60重量%以上含む無機微粒子と感光性有機成分を必須成分とする感光性ペーストであって、無機微粒子の平均屈折率N1と有機成分の平均屈折率N2が、 $-0.1 < N1 - N2 < 0.1$ を満たすことを特徴とする感光性ペーストにより達成される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】熱軟化温度が350～600℃かつ平均屈折率が1.5～1.7の範囲のガラス微粒子を60重量%以上含む無機微粒子と感光性有機成分を必須成分とする感光性ペーストであって、無機微粒子の平均屈折率N1と有機成分の平均屈折率N2が、次式を満たすことを特徴とする感光性ペースト。

$$-0.1 < N1 - N2 < 0.1$$

【請求項2】平均屈折率が1.55～1.65の範囲のガラス微粒子を用いることを特徴とする請求項1記載の感光性ペースト。

【請求項3】50～95重量%の無機微粒子と5～50重量%の有機成分からなることを特徴とする請求項1記載の感光性ペースト。

【請求項4】ガラス微粒子として、線熱膨張係数が $50 \sim 90 \times 10^{-7}$ のガラス微粒子を用いることを特徴とする請求項1記載の感光性ペースト。

【請求項5】ガラス微粒子として、酸化ビスマス、酸化鉛のうち少なくとも1種類を含有し、その含有率の合計が5～50重量%のガラス微粒子を用いることを特徴とする請求項1記載の感光性ペースト。

【請求項6】ガラス微粒子として、酸化リチウム、酸化ナトリウム、酸化カリウムのうち少なくとも1種類を含有し、その含有率の合計が3～20重量%のガラス微粒子を用いることを特徴とする請求項1記載の感光性ペースト。

【請求項7】ガラス微粒子として、酸化ビスマスを5～30重量%含有し、かつ、酸化リチウム、酸化ナトリウム、酸化カリウムのうち少なくとも1種類を3～15重量%含有するガラス微粒子を用いることを特徴とする請求項1記載の感光性ペースト。

【請求項8】ガラス微粒子として、酸化珪素を3～60重量%、酸化ホウ素を5～50重量%含有するガラス微粒子を用いることを特徴とする請求項1記載の感光性ペースト。

【請求項9】ガラス微粒子として、酸化珪素を3～60重量%、酸化ホウ素を5～50重量%、酸化バリウムを1～30重量%、酸化アルミニウムを1～30重量%含有するガラス微粒子を用いることを特徴とする請求項1記載の感光性ペースト。

【請求項10】ガラス微粒子として、球形率80個数%以上のガラス微粒子を用いることを特徴とする請求項1記載の感光性ペースト。

【請求項11】有機成分中に、分子内にカルボキシル基を含有する重量平均分子量500～10万のオリゴマーもしくはポリマーを10～90重量%含むことを特徴とする請求項1記載の感光性ペースト。

【請求項12】有機成分中に、分子内に不飽和二重結合を有する重量平均分子量500～10万のオリゴマーもしくはポリマーを10～90重量%含むことを特徴とする請求項1記載の感光性ペースト。

る請求項1記載の感光性ペースト。

【請求項13】有機成分中に、分子内にカルボキシル基と不飽和二重結合を含有する重量平均分子量500～10万のオリゴマーもしくはポリマーを10～90重量%含むことを特徴とする請求項1記載の感光性ペースト。

【請求項14】有機成分中に、多官能のアクリレート化合物および／またはメタアクリレート化合物を10～80重量%含むことを特徴とする請求項1記載の感光性ペースト。

【請求項15】有機成分中に、ベンゼン環、ナフタレン環、硫黄原子を合計で10～60重量%含有することを特徴とする請求項1記載の感光性ペースト。

【請求項16】有機成分中に、紫外線吸収特性を持つ化合物を0.05～5重量%含有することを特徴とする請求項1記載の感光性ペースト。

【請求項17】紫外線吸収特性を持つ化合物として、有機染料を用いることを特徴とする請求項16記載の感光性ペースト。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は感光性ペーストに関する。

【0002】本発明は、プラズマディスプレイ、プラズマアドレス液晶ディスプレイをはじめとするガラス隔壁層が必要なディスプレイの製造に用いられる。

【0003】

【従来の技術】近年、ディスプレイにおいて、小型・高精細化が進んでおり、それに伴って、パターン加工技術も技術向上が望まれている。特に、プラズマディスプレイパネルの隔壁形成には、ガラスなどの無機材料を高精度かつ高アスペクト比でパターン加工をできる材料が望まれている。

【0004】従来、無機材料のパターン加工を行う場合、無機粉末と有機バインダーからなるペーストによるスクリーン印刷が多く用いられている。しかしながらスクリーン印刷は精度の高いパターンが形成できないという欠点があった。

【0005】この問題を改良する方法として、特開平1-296534号公報、特開平2-165538号公報、特開平5-342992号公報では、感光性ペーストを用いてフォトリソグラフィ技術に形成する方法が提案されている。しかしながら、感光性ペーストの感度や解像度が低いために高アスペクト比、高精細の隔壁が得られないために、例えば80μmを越えるような厚みのものをパターン加工する場合、複数回の加工工程（スクリーン印刷・露光・現像）を必要とするため、工程が長くなる欠点があった。

【0006】また、特開平2-165538号公報では、感光性ペーストを転写紙上にコーティングした後、転写フィルムをガラス基板上に転写して隔壁を形成する

方法が、特開平3-57138号公報では、フォトレジスト層の溝に誘電体ペーストを充填して隔壁を形成する方法がそれぞれ提案されている。また特開平4-109536号公報では、感光性有機フィルムを用いて隔壁を形成する方法が提案されている。しかしながら、これらの方法では、転写フィルムやフォトレジストあるいは有機フィルムを必要とするために工程が増えるという問題点があった。また、高精細度や高アスペクト比を有する隔壁を得るには至っていない。

【0007】また、隔壁以外に絶縁体層や誘電体層のパターンを形成する場合も同様の課題がある。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、高アスペクト比かつ高精度のパターン形成、特にディスプレイの隔壁層の形成を可能にするペーストを提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、熱軟化温度が350～600℃かつ平均屈折率が1.5～1.7の範囲のガラス微粒子を60重量%以上含む無機微粒子と感光性有機成分を必須成分とする感光性ペーストであって、無機微粒子の平均屈折率N1と有機成分の平均屈折率N2が、 $-0.1 < N1 - N2 < 0.1$ を満たすことを特徴とする感光性ペーストにより達成される。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明は、ガラス基板上に感光性化合物を含む有機成分とガラス微粒子を必須成分とする感光性ペーストである。

【0011】特に、以上の工程を1回で行うことによって、より簡便な工程で高精度の隔壁層を形成することができる。そのためには、感光性ペーストの厚膜感光化が不可欠であるが、従来の感光性ペーストでは厚膜感光性が不十分であり、100 μ m以上の厚みの感光性ペーストを感光するためには、塗布工程―露光工程を複数回繰り返す必要があった。そのため、パターン形成の精度が低下するという問題があった。

【0012】発明者らは、厚膜感光化できない原因が感光性ペースト内部での光散乱によるものであると考え、鋭意検討を行った結果、感光性ペースト中の有機成分および無機成分の屈折率制御を行うことによって、有機成分と無機成分の界面での反射・散乱を削減し、高アスペクト比かつ高精度のパターン加工が可能になることを見出した。

【0013】具体的には、有機成分の平均屈折率と無機微粒子の平均屈折率の差が0.1以下であることを特徴とする感光性ペーストを用いることによって達成できる。特に、プラズマディスプレイの隔壁のように、無機微粒子としてガラス微粒子を用いた場合、金属やセラミックス、顔料等に比べて、微粒子の内部散乱や光吸収を抑制できるため、より効果的である。

【0014】ペースト中のガラス微粒子の含有率は50～95重量%、さらには、70～95重量%であることが焼成時の収縮率が小さく、焼成による形状変化が小さくなり好ましい。

【0015】有機成分の平均屈折率とガラス微粒子の平均屈折率の差は0.07以下がより好ましく、さらに好ましくは、感光性ペースト中のガラス微粒子の平均屈折率N1と有機成分の屈折率N2が次式を満たすことによって、高アスペクト比のパターンを高精度に形成することができる。

【0016】 $-0.03 < N1 - N2 < 0.07$

また、重合によって有機成分の屈折率が変化することを考慮すると、次式を満たすことがより好ましい。

【0017】 $0 < N1 - N2 < 0.07$

一方、ガラス微粒子の平均屈折率N1と有機成分が光照射によって重合した後の屈折率N3について、次の式を満たすことによって、高アスペクト比のパターンを形成できる。

【0018】 $-0.03 < N1 - N3 < 0.03$

本発明に用いるガラス基板は、公知のものであれば特に限定はないが、一般的なソーダライムガラスやソーダライムガラスをアニール処理したガラス、または、高歪み点ガラス（例えば、旭硝子社製“PD-200”）等を用いることができる。ガラス基板のサイズには特に限定はなく、1～5mmの厚みのガラスを用いることができる。

【0019】また、ガラス基板上に、銀やアルミ、銅、金、ニッケル、酸化錫、ITO等をスクリーン印刷や感光性導電ペーストを用いたフォトリソグラフィ法によって、電極層をパターン形成したものを用いることが一般的である。さらに、放電の安定化のために電極層の上に誘電体層をもうけたガラス基板を用いても良い。

【0020】本発明に用いるガラス微粒子としては、公知のものであれば特に限定はなく、ケイ素および/またはホウ素の酸化物を必須成分とするガラスが用いられる。

【0021】ガラス微粒子の粒子径は、作製しようとするパターンの形状を考慮して選ばれるが、50重量%粒子径が0.1～10 μ m、10重量%粒子径が0.4～2 μ m、90重量%粒子径が4～10 μ mのサイズを有しており、比表面積0.2～3m²/gのガラス微粒子を用いることが、パターン形成上において好ましい。

【0022】また、ガラス微粒子として、形状が球状であるガラス微粒子を用いることによって、高アスペクト比のパターンニングが可能である。具体的には、球形率80個数%以上であることが好ましい。より好ましくは平均粒子径1.5～4 μ m、比表面積0.5～1.5m²/g、球形率90個数%以上である。球形率とは、顕微鏡観察において、球形もしくは楕球形の形状を有する粒子の割合であり、光学顕微鏡において、円形、楕円形

として観察される。

【0023】436nmの波長での全光線透過率が50%以上のガラス微粒子を用いることによって、より正確な形状のパターンを得ることができる。

【0024】プラズマディスプレイやプラズマアドレス液晶ディスプレイの隔壁に用いる場合は、熱軟化点が700℃以下のガラス基板上にパターン形成するため、無機微粒子として、熱軟化温度が350～600℃のガラス微粒子を60重量%以上用いることが好ましい。

【0025】また、焼成時に基板ガラスのそりを生じさせないためには、線熱膨張係数が $50 \sim 90 \times 10^{-7}$ 、さらには、 $60 \sim 90 \times 10^{-7}$ のガラス微粒子を用いることが好ましい。

【0026】ガラス微粒子中の組成としては、 SiO_2 は3～60重量%の範囲で配合することが好ましく、3重量%未満の場合はガラス層の緻密性、強度や安定性が低下し、また熱膨張係数が所望の値から外れ、ガラス基板とのミスマッチが起りやすい。また60重量%以下にすることによって、熱軟化点が低くなり、ガラス基板への焼き付けが可能になるなどの利点がある。

【0027】 B_2O_3 は5～50重量%の範囲で配合することによって、電気絶縁性、強度、熱膨張係数、絶縁層の緻密性などの電気、機械および熱的特性を向上することができる。50重量%を越えるとガラスの安定性が低下する。

【0028】酸化ビスマス、酸化鉛、酸化リチウム、酸化ナトリウム、酸化カリウムのうち少なくとも1種類を5～50重量%含むガラス微粒子を用いることによって、ガラス基板上にパターン加工できる温度特性を有するガラスペーストを得ることができる。50重量%を越えるとガラスの耐熱温度が低くなり過ぎてガラス基板上への焼き付けが難しくなる。特に、酸化ビスマスを5～50重量%含有するガラスを用いることは、ペーストのポットライフが長いなどの利点がある。

【0029】酸化ビスマスを含むガラス組成としては、酸化物換算表記で

Bi_2O_3	5～50重量%
SiO_2	3～60重量%
B_2O_3	5～50重量%

の組成を含むものを50重量%以上含有することが好ましい。

【0030】ところで、一般に絶縁体として用いられるガラスは、1.5～1.9程度の屈折率を有している。有機成分の平均屈折率が無機微粒子の平均屈折率と大きく異なる場合は、無機微粒子と感光性有機成分の界面での反射・散乱が大きくなり、精細なパターンが得られない。一般的な有機成分の屈折率は1.45～1.7であるため、無機微粒子の平均屈折率を1.5～1.7にすることにより、無機微粒子と有機成分の屈折率を整合させることができる。好ましくは、屈折率1.55～1.

65にすることによって、有機成分の選択の幅が広がる利点がある。

【0031】 Na_2O 、 Li_2O 、 K_2O 等のアルカリ金属の酸化物を合計で3～20重量%含有するガラス微粒子を用いることによって、熱軟化温度、熱膨張係数のコントロールが容易になるだけでなく、ガラスの平均屈折率を低くすることができるため、有機物との屈折率差を小さくすることが容易になる。アルカリ金属の酸化物の添加量はペーストの安定性を向上させるためには、20重量%以下が好ましく、より好ましくは15重量%以下である。

【0032】特に、アルカリ金属の中では酸化リチウムを用いることによって、比較的ペーストの安定性を高くすることができ、また、酸化カリウムを用いた場合は、比較的少量の添加でも屈折率を制御できる利点があることから、アルカリ金属酸化物の中でも、酸化リチウムと酸化カリウムの添加が有効である。

【0033】この結果、ガラス基板上に焼き付け可能な熱軟化温度を有し、平均屈折率を1.5～1.7にすることができ、有機成分との屈折率差を小さくすることが容易になる。

【0034】 PbO や Bi_2O_3 を含有するガラスは熱軟化温度や耐水性向上の点から好ましいが、 PbO や Bi_2O_3 を10重量%以上含むガラス微粒子は、屈折率が1.6以上になるものが多い。このため、 Na_2O 、 Li_2O 、 K_2O などのアルカリ金属の酸化物と PbO や Bi_2O_3 を併用することによって、熱軟化温度、熱膨張係数、耐水性、屈折率のコントロールが容易になる。

【0035】また、ガラス微粒子中に、 Al_2O_3 、 BaO 、 CaO 、 MgO 、 TiO_2 、 ZnO 、 ZrO_2 など、特に Al_2O_3 、 BaO 、 ZnO を添加することにより、高度や加工性を改良することができるが、熱軟化点、熱膨張係数、屈折率の制御の点からは、その含有量は40重量%以下が好ましく、より好ましくは30重量%以下であり、かつ、これらの含有量の合計が50重量%以下である。

【0036】また、本発明に用いられるペースト中に、熱軟化点が600℃以上のガラス微粒子やセラミックス微粒子を40重量%以下の範囲で添加することによって、焼成時の収縮率を抑制することができる。ただし、この場合に用いる無機微粒子の屈折率差が0.1以下、さらには、0.05以下であることが、精度良くパターン形成する上で重要である。

【0037】本発明におけるガラス微粒子の屈折率測定は、ベッケ法により行うことができる。屈折率は露光波長で測定することが効果を確認する上で正確である。特に、350～650nmの範囲の波長の光で測定することが好ましい。さらには、i線(365nm)もしくはg線(436nm)での屈折率測定が好ましい。

【0038】また、プラズマディスプレイのコントラス

トを向上する目的で、隔壁層を黒色化する場合には、用いる感光性ペースト中に黒色の金属酸化物を1〜10重量%含むことによって、黒色の隔壁を形成することができる。

【0039】この際に用いる黒色の金属酸化物として、Cr、Fe、Co、Mn、Cuの酸化物の内、少なくとも1種、好ましくは3種以上を含むことによって、黒色の隔壁層を形成することができる。特に、FeとMnの酸化物をそれぞれ0.5重量%以上含有することによって、より黒色の隔壁層を形成できる。

【0040】本発明において使用される有機成分とは、感光性の有機物を含むペースト中の有機成分（ペーストから無機成分を除いた部分）のことである。

【0041】本発明に用いる感光性ペーストに関しては、感光性成分の含有率が有機成分中の10重量%以上、さらには、30重量%以上であることが光に対する感度の点で好ましい。

【0042】有機成分は、感光性モノマー、感光性オリゴマー、感光性ポリマーのうち少なくとも1種類から選ばれた感光性成分を含有し、さらに必要に応じて、バインダー、光重合開始剤、紫外線吸収剤、増感剤、増感助剤、重合禁止剤、可塑剤、増粘剤、有機溶媒、酸化防止剤、分散剤、有機あるいは無機の沈殿防止剤やレベリング剤などの添加剤成分を加えることも行われる。

【0043】感光性成分としては、光不溶化型のものと光可溶化型のものがあり、光不溶化型のものとして、

(A) 分子内に不飽和基などを1つ以上有する官能性のモノマー、オリゴマー、ポリマーを含有するもの

(B) 芳香族ジアゾ化合物、芳香族アジド化合物、有機ハロゲン化合物などの感光性化合物を含有するもの

(C) ジアゾ系アミンとホルムアルデヒドとの縮合物などいわゆるジアゾ樹脂といわれるもの等がある。

【0044】また、光可溶型のものとしては、

(D) ジアゾ化合物の無機塩や有機酸とのコンプレックス、キノンジアゾ類を含有するもの

(E) キノンジアゾ類を適当なポリマーバインダーと結合させた、例えばフェノール、ノボラック樹脂のナフトキノ1, 2-ジアジド-5-スルホン酸エステル等がある。

【0045】本発明において用いる感光性成分は、上記のすべてのものを用いることができる。感光性ペーストとして、無機微粒子と混合して簡便に用いることができる感光性成分は、(1)のものが好ましい。

【0046】感光性モノマーとしては、炭素-炭素不飽和結合を含有する化合物で、その具体的な例として、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、sec-ブチルアクリレート、sec-ブチルアクリレート、イソ-ブチルアクリレート、tert-ブチルアクリレート、n-ペンチルアクリレー

ト、アリルアクリレート、ベンジルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、ブトキシトリエチレングリコールアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、ジシクロペンテニルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、グリセロールアクリレート、グリシジルアクリレート、ヘプタデカフロロデシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、イソボニルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、イソデキシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、ラウリルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、メトキシエチレングリコールアクリレート、メトキシジエチレングリコールアクリレート、オクタフロロペンチルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、ステアリルアクリレート、トリフロロエチルアクリレート、アリル化シクロヘキシルジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 3-ブチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、グリセロールジアクリレート、メトキシ化シクロヘキシルジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、トリグリセロールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、アクリルアミド、アミノエチルアクリレート、フェニルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、ベンジルアクリレート、1-ナフチルアクリレート、2-ナフチルアクリレート、ビスフェノールAジアクリレート、ビスフェノールA-エチレンオキシド付加物のジアクリレート、ビスフェノールA-プロピレンオキシド付加物のジアクリレート、チオフェノールアクリレート、ベンジルメルカプタンアクリレート、また、これらの芳香環の水素原子のうち、1〜5個を塩素または臭素原子に置換したモノマー、もしくは、スチレン、p-メチルスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、塩素化スチレン、臭素化スチレン、 α -メチルスチレン、塩素化 α -メチルスチレン、臭素化 α -メチルスチレン、クロロメチルスチレン、ヒドロキシメチルスチレン、カルボキシメチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、ビニルカルバゾール、および、上記化合物の分子内のアクリレートを一部もしくはすべてをメタクリレートに変えたもの、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、1-ビニル-2-ピロリドンなどが挙げられる。

【0047】本発明ではこれらを1種または2種以上使用することができる。

【0048】これら以外に、不飽和カルボン酸等の不飽和酸を加えることによって、感光後の現像性を向上することができる。不飽和カルボン酸の具体的な例としては、アクリル酸、メタアクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、ビニル酢酸、またはこれらの酸無水物などがあげられる。

【0049】バインダーとしては、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、メタクリル酸エステル重合体、アクリル酸エステル重合体、アクリル酸エステル-メタクリル酸エステル共重合体、 α -メチルスチレン重合体、ブチルメタクリレート樹脂などがあげられる。

【0050】また、前述の炭素-炭素二重結合を有する化合物のうち少なくとも1種類を重合して得られたオリゴマーやポリマーを用いることができる。

【0051】重合する際に、これらのモノマーの含有率が10重量%以上、さらに好ましくは35重量%以上になるように、他の感光性のモノマーと共重合することができる。

【0052】共重合するモノマーとしては、不飽和カルボン酸等の不飽和酸を共重合することによって、感光後の現像性を向上することができる。不飽和カルボン酸の具体的な例としては、アクリル酸、メタアクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、ビニル酢酸、またはこれらの酸無水物などがあげられる。

【0053】こうして得られた側鎖にカルボキシ基等の酸性基を有するポリマーもしくはオリゴマーの酸価(AV)は50~180、さらには70~140の範囲が好ましい。酸価が50未満であると、現像許容幅が狭くなる。また、酸価が180を越えると未露光部の現像液に対する溶解性が低下するようになるため現像液濃度を濃くすると露光部まで剥がれが発生し、高精細なパターンが得られにくい。

【0054】以上示した、ポリマーもしくはオリゴマーに対して、光反応性基を側鎖または分子末端に付加させることによって、感光性を持つ感光性ポリマーや感光性オリゴマーとして用いることができる。

【0055】好ましい光反応性基は、エチレン性不飽和基を有するものである。エチレン性不飽和基としては、ビニル基、アリル基、アクリル基、メタクリル基などがあげられる。

【0056】このような側鎖をオリゴマーやポリマーに付加させる方法は、ポリマー中のメルカプト基、アミノ基、水酸基やカルボキシ基に対して、グリシジル基やイソシアネート基を有するエチレン性不飽和化合物やアクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライドまたはアリルクロライドを付加反応させて作る方法がある。

【0057】グリシジル基を有するエチレン性不飽和化合物としては、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、アリルグリシジリエーテル、エチルアクリル酸グリシジル、クロトニルグリシジリエーテル、クロト

ン酸グリシジリエーテル、イソクロトン酸グリシジリエーテルなどがあげられる。

【0058】イソシアネート基を有するエチレン性不飽和化合物としては、(メタ)アクリロイルイソシアネート、(メタ)アクリロイルエチルイソシアネート等がある。

【0059】また、グリシジル基やイソシアネート基を有するエチレン性不飽和化合物やアクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライドまたはアリルクロライドは、ポリマー中のメルカプト基、アミノ基、水酸基やカルボキシ基に対して0.05~1モル当量付加させることが好ましい。

【0060】光重合開始剤としての具体的な例として、ベンゾフェノン、*o*-ベンゾイル安息香酸メチル、4,4'-ビス(ジメチルアミン)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4-メチルジフェニルケトン、ジベンジルケトン、フルオレノン、2,2'-ジエトキシアセトフェノン、2,2'-ジメトキシ-2-フェニル-2-フェニルアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、*p*-*tert*-ブチルジクロロアセトフェノン、チオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、ジエチルチオキサントン、ベンジル、ベンジルジメチルケタノール、ベンジルメトキシエチルアセタール、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、アントラキノン、2-*tert*-ブチルアントラキノン、2-アミルアントラキノン、 β -クロルアントラキノン、アントロン、ベンズアントロン、ジベンゾスベロン、メチレンアントロン、4-アジドベンザルアセトフェノン、2,6-ビス(*p*-アジドベンジリデン)シクロヘキサノン、2,6-ビス(*p*-アジドベンジリデン)-4-メチルシクロヘキサノン、2-フェニル-1,2-ブタジオン-2-(*o*-メトキシカルボニル)オキシム、1-フェニルプロパンジオン-2-(*o*-エトキシカルボニル)オキシム、1,3-ジフェニルプロパントリオン-2-(*o*-エトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-3-エトキシプロパントリオン-2-(*o*-ベンゾイル)オキシム、ミヒラーケトン、2-メチル-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-1-プロパノン、ナフタレンスルホニルクロライド、キノリンスルホニルクロライド、*N*-フェニルチオアクリドン、4,4'-アゾビスイソブチロニトリル、ジフェニルジスルフィド、ベンズチアゾールジスルフィド、トリフェニルホルフィン、カンファーキノ、四臭素化炭素、トリプロモフェニルスルホン、過酸化ベンゾインおよびエオシン、メチレンブルーなどの光還元性の色素とアスコルビン酸、トリエタノールアミンなどの還元剤の組合せなどがあげられる。本発明ではこれらを1種または2種以上使

用することができる。光重合開始剤は、感光性成分に対し、0.05～10重量%の範囲で添加され、より好ましくは、0.1～5重量%である。重合開始剤の量が少なすぎると、光感度が不良となり、光重合開始剤の量が多すぎれば、露光部の残存率が小さくなりすぎるおそれがある。

【0061】紫外線吸光剤を添加することも有効である。紫外線吸収効果の高い吸光剤を添加することによって高アスペクト比、高精細、高解像度が得られる。紫外線吸光剤としては有機系染料からなるもの、中でも350～450nmの波長範囲で高UV吸収係数を有する有機系染料が好ましく用いられる。具体的には、アゾ系染料、アミノケトン系染料、キサンテン系染料、キノリン系染料、アミノケトン系染料、アントラキノン系、ベンゾフェノン系、ジフェニルシアノアクリレート系、トリアジン系、p-アミノ安息香酸系染料などが使用できる。有機系染料は吸光剤として添加した場合にも、焼成後の絶縁膜中に残存しないで吸光剤による絶縁膜特性の低下を少なくできるので好ましい。これらの中でもアゾ系およびベンゾフェノン系染料が好ましい。有機染料の添加量は0.05～5重量%が好ましい。0.05重量%以下では紫外線吸光剤の添加効果が減少し、5重量%を越えると焼成後の絶縁膜特性が低下するので好ましくない。より好ましくは0.15～1重量%である。有機顔料からなる紫外線吸光剤の添加方法の一例を上げると、有機顔料を予め有機溶媒に溶解した溶液を作製し、次に該有機溶媒中にガラス粉末を混合後、乾燥することによってできる。この方法によってガラス粉末の個々の粉末表面に有機の膜をコートしたいわゆるカプセル状の粉末が作製できる。

【0062】本発明において、無機微粒子に含まれるPb、Fe、Cd、Mn、Co、Mgなどの金属および酸化物がペースト中に含有する感光性成分と反応してペーストが短時間でゲル化し、塗布できなくなる場合がある。このような反応を防止するために安定化剤を添加してゲル化を防止することが好ましい。用いる安定化剤としては、トリアゾール化合物が好ましく用いられる。トリアゾール化合物の中でも特にベンゾトリアゾールが有効に作用する。本発明において使用されるベンゾトリアゾールによるガラス粉末の表面処理の一例を上げると、無機微粒子に対して所定の量のベンゾトリアゾールを酢酸メチル、酢酸エチル、エチルアルコール、メチルアルコールなどの有機溶媒に溶解した後、これら微粒子が十分に浸すことができるように溶液中に1～24時間浸漬する。浸漬後、好ましくは20～30℃下で自然乾燥して溶媒を蒸発させてトリアゾール処理を行った粉末を作製する。使用される安定化剤の割合（安定化剤/無機微粒子）は0.05～5重量%が好ましい。

【0063】増感剤は、感度を向上させるために添加される。増感剤の具体例としては、2,4-ジエチルチオ

キサントン、イソプロピルチオキサントン、2,3-ビス(4-ジエチルアミノベンザル)シクロペンタノン、2,6-ビス(4-ジメチルアミノベンザル)シクロヘキサノン、2,6-ビス(4-ジメチルアミノベンザル)-4-メチルシクロヘキサノン、ミヒラケトン、4,4-ビス(ジエチルアミノ)-ベンゾフェノン、4,4-ビス(ジメチルアミノ)カルコン、4,4-ビス(ジエチルアミノ)カルコン、p-ジメチルアミノシンナミリデンインダノン、p-ジメチルアミノベンジリデンインダノン、2-(p-ジメチルアミノフェニルビニレン)-イソナフトチアゾール、1,3-ビス(4-ジメチルアミノベンザル)アセトン、1,3-カルボニル-ビス(4-ジエチルアミノベンザル)アセトン、3,3-カルボニル-ビス(7-ジエチルアミノクマリン)、N-フェニル-N-エチルエタノールアミン、N-フェニルエタノールアミン、N-トリルジエタノールアミン、N-フェニルエタノールアミン、ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、ジエチルアミノ安息香酸イソアミル、3-フェニル-5-ベンゾイルチオテトラゾール、1-フェニル-5-エトキシカルボニルチオテトラゾールなどがあげられる。本発明ではこれらを1種または2種以上使用することができる。なお、増感剤の中には光重合開始剤としても使用できるものがある。増感剤を本発明の感光性ペーストに添加する場合、その添加量は感光性成分に対して通常0.05～10重量%、より好ましくは0.1～10重量%である。増感剤の量が少なすぎれば光感度を向上させる効果が発揮されず、増感剤の量が多すぎれば露光部の残存率が小さくなりすぎるおそれがある。

【0064】重合禁止剤は、保存時の熱安定性を向上させるために添加される。重合禁止剤の具体的な例としては、ヒドロキノン、ヒドロキノンのモノエステル化物、N-ニトロソジフェニルアミン、フェノチアジン、p-ト-ブチルカテコール、N-フェニルナフチルアミン、2,6-ジ-ト-ブチル-p-メチルフェノール、クロラニール、ピロガロールなどが挙げられる。重合禁止剤を添加する場合、その添加量は、感光性ペースト中に、通常、0.001～1重量%である。

【0065】可塑剤の具体的な例としては、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ポリエチレングリコール、グリセリンなどがあげられる。

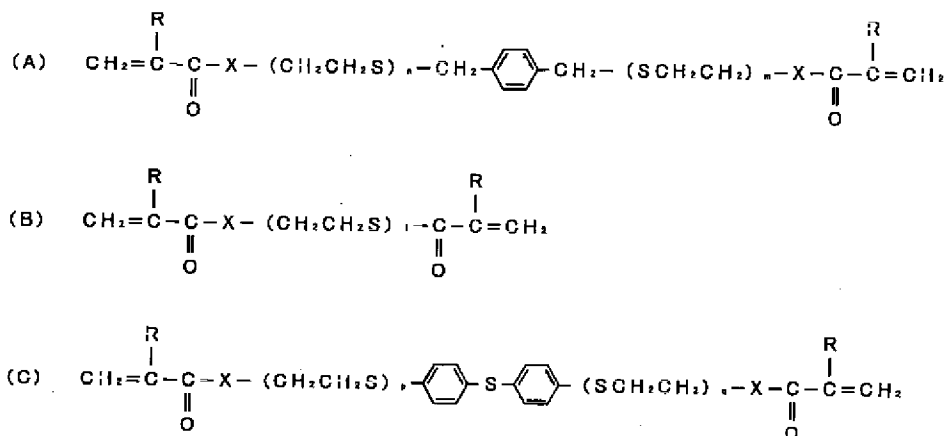
【0066】酸化防止剤は、保存時におけるアクリル系共重合体の酸化を防ぐために添加される。酸化防止剤の具体的な例として2,6-ジ-ト-ブチル-p-クレゾール、ブチル化ヒドロキシアニソール、2,6-ジ-ト-4-エチルフェノール、2,2-メチレン-ビス-(4-メチル-6-ト-ブチルフェノール)、2,2-メチレン-ビス-(4-エチル-6-ト-ブチルフェノール)、4,4-ビス-(3-メチル-6-ト-ブチルフェノール)、1,1,3-トリス-(2-メチル-6

ーメチルフェノール)、1, 1, 3-トリス-(2-メチル-4-ヒドロキシ-メチルフェニル)ブタン、ビス[3, 3-ビス-(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)ブチリックアシッド]グリコールエステル、ジラウリルチオジプロピオナート、トリフェニルホスファイトなどが挙げられる。酸化防止剤を添加する場合、その添加量は通常、添加量は、ペースト中に、通常、0.001~1重量%である。

【0067】本発明の感光性ペーストには、溶液の粘度を調整したい場合、有機溶媒を加えてもよい。このとき使用される有機溶媒としては、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルエチルケトン、ジオキサン、アセトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、イソブチルアルコール、イソプロピルアルコール、テトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシド、γ-ブチロラクトン、ブロモベンゼン、クロロベンゼン、ジブロモベンゼン、ジクロロベンゼン、ブロモ安息香酸、クロロ安息香酸などやこれらのうちの1種以上を含有する有機溶媒混合物が用いられる。

【0068】有機成分の屈折率は、露光により感光性成分を感光させる時点におけるペースト中の有機成分の屈折率のことである。つまり、ペーストを塗布し、乾燥工程後に露光を行う場合は、乾燥工程後のペースト中の有機成分の屈折率のことである。

【0069】本発明における屈折率の測定は、一般的に行われるVブロック法が好ましく、測定する波長は、ペーストを塗布した後に、露光する光の波長で測定することが効果を確認する上で正確である。特に、350~650nmの範囲中の波長の光で測定することが好ましい。さらには、i線(365nm)もしくはg線(436nm)での屈折率測定が好ましい。



XはSまたはO、 m は1~3の整数、 n 、 p 、 q は0~3の整数

【0070】また、有機成分が光照射によって重合した後の屈折率を測定するためには、ペースト中に対して光照射する場合と同様の光を有機成分のみに照射することによって測定できる。

【0071】ガラス基板上に焼き付けを行うことができる酸化ビスマスや酸化鉛を10重量%以上含有するガラス粉末は、屈折率が1.6以上になる場合があり、この場合は有機物の屈折率を高くする必要がある。

【0072】この場合、有機成分中に高屈折率成分を導入する必要がある、有機成分中に硫黄原子、臭素原子、ヨウ素原子、ナフタレン環、ピフェニル環、アントラセン環、カルバゾール環を有する化合物を10重量%以上用いることが高屈折率化に有効である。また、ベンゼン環を20重量%以上含有することによって、高屈折率化ができる。

【0073】特に、硫黄原子もしくはナフタレン環を10重量%以上含有することによって、より簡便に有機成分を高屈折率化することができる。ただし、含有量が60重量%以上になると光感度が低下するという問題が発生するので、10~60重量%の範囲で含有することが好ましい。

【0074】有機成分の屈折率を高くする方法としては、感光性モノマーやバインダー中に、硫黄原子、ナフタレン環を持つ化合物を用いることが有効である。

【0075】分子内に硫黄原子を原子を含有するモノマーとしては、次の一般式(A)、(B)または(C)で示される化合物が上げられる。構造式中のRは水素原子もしくはメチル基を示す。

【0076】

【化1】

【0077】また、増感剤は、露光波長に吸収を有しているものが用いられる、この場合、吸収波長近傍では屈折率が極端に高くなるため、増感剤を多量に添加することによって、屈折率を向上することができる。この場合

の増感剤の添加量としてペースト中に0.5~10重量%添加することができる。より好ましくは、1~6重量%である。

【0078】感光性ペーストは、通常、ガラス微粒子、

紫外線吸光剤、感光性ポリマー、感光性モノマー、光重合開始剤および溶媒等の各種成分を所定の組成となるように調合した後、3本ローラや混練機で均質に混合分散し作製する。

【0079】ペーストの粘度は無機微粒子、増粘剤、有機溶媒、可塑剤および洗殿防止剤などの添加割合によって適宜調整されるが、その範囲は2000～20万cps（センチ・ポイズ）である。例えばガラス基板への塗布をスピコート法で行う場合は、2000～5000cpsが好ましい。スクリーン印刷法で1回塗布して膜厚10～20 μ mを得るには、5万～20万cpsが好ましい。ブレードコーター法やダイコーター法などを用いる場合は、2000～20000cpsが好ましい。

【0080】次に本発明によって、プラズマディスプレイの隔壁層のパターン加工を行う一例について説明する。ただし、本発明はこれに限定されない。

【0081】ガラス基板やポリマー製フィルムの上に、感光性ペーストを全面塗布、もしくは部分的に塗布する。塗布方法としては、スクリーン印刷、バーコーター、ロールコーター等公知の方法を用いることができる。塗布厚みは、塗布回数、コーターのギャップ、スクリーンのメッシュ、ペーストの粘度を選ぶことによって調整できるが、プラズマディスプレイの隔壁は100～200 μ mの厚みが必要であり、乾燥や焼成による収縮を考慮して、120～300 μ m程度の厚みで塗布することが好ましい。

【0082】ここでペーストとガラス基板との密着性を高めるためにガラス基板の表面処理を行うことができる。表面処理液としてはシランカップリング剤、例えばビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、トリスー（2-メトキシエトキシ）ビニルシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -（メタクリロキシプロピル）トリメトキシシラン、 γ -（2-アミノエチル）アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシランなどあるいは有機金属例えば有機チタン、有機アルミニウム、有機ジルコニウムなどである。シランカップリング剤あるいは有機金属を有機溶媒例えばエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコールなどで0.1～5%の濃度に希釈したものを用いる。次にこの表面処理液をスピナーなどで基板上に均一に塗布した後80～140℃で10～60分間乾燥することによって表面処理ができる。また、ポリマーフィルム上に塗布した場合、フィルム状の感光性ペーストシート（感光性グリーンシート）をガラス基板上に張り付けることによって、簡便にガラス基板上への塗布を行うことができる。

【0083】塗布した後、露光装置を用いて露光を行う。露光は通常のフォトリソグラフィーで行われるように、フォトマスクを用いてマスク露光する方法が一般的である。用いるマスクは、感光性有機成分の種類によって、ネガ型もしくはポジ型のどちらかを選定する。また、フォトマスクを用いずに、レーザー光などで直接描画する方法を用いても良い。露光装置としては、ステッパー露光機、プロキシミティ露光機等を用いることができる。

【0084】露光工程を1回だけ行うことが、複数回の露光を行う場合に比べて、精度良く簡便に隔壁層を形成する方法としては好ましい。

【0085】また、大面積の露光を行う場合は、ガラス基板などの基板上に感光性ペーストを塗布した後に、搬送しながら露光を行うことによって、小さな有効露光面積の露光機で、大きな面積を露光することができる。

【0086】この際使用される活性光源は、たとえば、可視光線、近紫外線、紫外線、電子線、X線、レーザー光などが挙げられるが、これらの中で紫外線が好ましく、その光源としてはたとえば低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、ハロゲンランプ、殺菌灯などが使用できる。これらのなかでも超高圧水銀灯が好適である。露光条件は塗布厚みによって異なるが、0.5～100mW/cm²の出力の超高圧水銀灯を用いて0.5～30分間露光を行なう。特に、露光量が0.3～5J/cm²程度の露光を行うことが好ましい。

【0087】塗布した感光性ペースト表面に酸素遮蔽膜を設けることによって、パターン形状を向上することができる。酸素遮蔽膜の一例としては、PVAやセルロースなどの膜、あるいは、ポリエステルなどのフィルムが上げられる。

【0088】PVA膜の形成方法は濃度が0.5～5重量%の水溶液をスピナーなどの方法で基板上に均一に塗布した後70～90℃で10～60分間乾燥することによって水分を蒸発させて行う。また水溶液中にアルコールを少量添加すると絶縁膜との塗れ性が良くなり蒸発が容易になるので好ましい。さらに好ましいPVAの溶液濃度は、1～3重量%である。この範囲にあると感度が一層向上する。PVA塗布によって感度が向上するのは次の理由が推定される。すなわち感光性成分が光反応する際に、空気中の酸素があると光硬化の感度を妨害すると考えられるが、PVAの膜があると余分な酸素を遮断できるので露光時に感度が向上するので好ましい。

【0089】ポリエステルやポリプロピレン、ポリエチレン等の透明なフィルムを用いる場合は、塗布後の感光性ペーストの上に、これらのフィルムを張り付けて用いる方法がある。

【0090】露光後、現像液を使用して現像を行なうが、この場合、浸漬法やスプレー法、ブラシ法で行なう。

【0091】現像液は、感光性ペースト中の有機成分が溶解可能である有機溶媒を使用できる。また該有機溶媒にその溶解力が失われない範囲で水を添加してもよい。感光性ペースト中にカルボキシル基等の酸性基を持つ化合物が存在する場合、アルカリ水溶液で現像できる。アルカリ水溶液として水酸化ナトリウムや水酸化カルシウム水溶液などのような金属アルカリ水溶液を使用できるが、有機アルカリ水溶液を用いた方が焼成時にアルカリ成分を除去しやすいので好ましい。

【0092】有機アルカリとしては、公知のアミン化合物を用いることができる。具体的には、テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキサイド、モノエタノールアミン、ジエタノールアミンなどが挙げられる。アルカリ水溶液の濃度は通常0.01～10重量%、より好ましくは0.1～5重量%である。アルカリ濃度が低すぎれば未露光部が除去されずに、アルカリ濃度が高すぎれば、パターン部を剥離させ、また露光部を腐食させるおそれがあり良くない。また、現像時の現像温度は、20～50℃で行うことが工程管理上好ましい。

【0093】次に焼成炉にて焼成を行う。焼成雰囲気や、温度はペーストや基板の種類によって異なるが、空气中、窒素、水素等の雰囲気中で焼成する。焼成温度は400～610℃で行う。ガラス基板上にパターン加工する場合は、520～610℃の温度で10～60分間保持して焼成を行う。焼成炉としては、バッチ式の焼成炉やベルト式の連続型焼成炉を用いることができる。

【0094】また、以上の工程中に、乾燥、予備反応の目的で、50～300℃加熱工程を導入しても良い。

【0095】以上の工程によって得られた隔壁層を有するガラス基板はプラズマディスプレイの前面側もしくは背面側に用いることができる。また、プラズマアドレス液晶ディスプレイのアドレス部分の放電を行うための基板として用いることができる。

【0096】形成した隔壁層の間に蛍光体を塗布した後に、前背面のガラス基板を合わせて封着し、ヘリウム、ネオン、キセノン等の希ガスを封入することによって、プラズマディスプレイのパネル部分を製造できる。

【0097】さらに、駆動用のドライバーICを実装することによって、プラズマディスプレイを製造することができる。

【0098】

【実施例】以下に、本発明を実施例を用いて、具体的に説明する。ただし、本発明はこれに限定はされない。なお、実施例、比較例中の濃度(%)は特にことわらない限り、重量%である。

【0099】実施例は、ガラス微粒子および有機成分からなる感光性ペーストを作成した。作成手順は、まず、

有機成分の各成分を80℃に加熱しながら溶解し、その後、ガラス微粒子を添加し、混練機で混練することによってペーストを作成した。ペーストの粘度は、溶媒の量で調整した。本実施例では、 γ -ブチラクトンを10～40%の範囲で使用した。

【0100】次に、30cm角のソーダガラス基板上に、スクリーン印刷法による複数回塗布によって、100 μ m、150 μ m、200 μ mの塗布厚みになるように塗布を行った後、80℃で30分乾燥した。

【0101】次に、フォトマスクを介して露光を行った。マスクは、ピッチ220 μ m、線幅60 μ m、プラズマディスプレイにおけるストライプ状の隔壁パターン形成が可能になるように設計したクロムマスクを用いた。露光は、50mW/cm²の出力の超高压水銀灯で2分間紫外線露光を行った。その後、モノエタノールアミンの1%水溶液に浸漬して、現像を行った。

【0102】さらに、得られたガラス基板を120℃で1時間乾燥した後、580℃もしくは850℃で1時間焼成を行った。焼成により約20%程度の収縮が生じる。

【0103】評価は、パターン形状(線幅50 μ m、高さ80 μ mもしくは120 μ m、ピッチ220 μ mがターゲット)を電子顕微鏡観察によって観察した。高さ80 μ m、120 μ m、160 μ m共に良好な形状が得られている場合は○、80 μ mのみ良好な形状が得られている場合を△、80 μ m、120 μ mの両方とも欠落などにより良好な形状が得られていない場合を×として評価を行った。

【0104】180 μ m厚みの塗布を行って、パターン形成した結果、良好なパターンが形成できるものについては、二重丸として評価した。

【0105】また、有機成分の屈折率は、ペースト中の有機成分だけを調整して、乾燥工程を経た後、エリフソメトリー法によって、25℃における436nmの波長の光に関して測定を行った。

【0106】また、実施例中のペースト組成は乾燥後工程後の組成である。乾燥前の組成は、溶媒である γ -ブチラクトンの量がペースト中に15%になっている以外は、表中の組成比である。

実施例1～7

表1に示す組成の感光性ペーストを用いて、パターン作成を行った。焼成は、560℃で行った。

比較例1

表1に示す組成の感光性ペーストを用いて、パターン作成を行った。焼成は、560℃で行った。

【0107】

【表1】

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
感光性有機成分	23%	23%	23%	23%
感光性モノマー	TMPTA 6%	BMEXS-MA 6%	TMPTA 6%	TMPTA 6%
感光性ポリマー	ポリマー1 9%	ポリマー1 9%	ポリマー1 9%	ポリマー2 9%
光重合開始剤	MTPMP 1.7%	MTPMP 1.7%	MTPMP 1.7%	MTPMP 1.7%
	EPA 0.2%	EPA 0.2%	EPA 0.2%	EPA 0.2%
紫外線吸収剤	スダシ 0.1%	スダシ 0.1%	スダシ 0.1%	スダシ 0.1%
増感剤	DET 3%	DET 3%	DET 3%	DET 3%
有機溶媒	γ -BL 3%	γ -BL 3%	γ -BL 3%	γ -BL 3%
屈折率	1.56	1.60	1.56	1.53
無機微粒子	77%	77%	77%	77%
組 成	SiO ₂ 36%	SiO ₂ 6%	SiO ₂ 27%	SiO ₂ 36%
	B ₂ O ₃ 18%	B ₂ O ₃ 35%	B ₂ O ₃ 25%	B ₂ O ₃ 18%
	Li ₂ O 13%	Li ₂ O 12%	Li ₂ O 5%	Li ₂ O 2%
	BaO 3%	Al ₂ O ₃ 2%	Bi ₂ O ₃ 12%	BaO 5%
	Al ₂ O ₃ 3%	Bi ₂ O ₃ 20%	Al ₂ O ₃ 3%	Al ₂ O ₃ 3%
	ZnO 3%	Li ₂ O 2%	ZnO 5%	ZnO 3%
				K ₂ O 10%
球形率	92個数% 平均粒子径 5.0 μ m	92個数% 平均粒子径 5.0 μ m	92個数% 平均粒子径 5.0 μ m	92個数% 平均粒子径 5.0 μ m
屈折率	1.57	1.68	1.60	1.53
パターン特性	○	○	○	○

【0108】

【表2】

表 2

	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 1
感光性有機成分	23%	23%	23%	23%
感光性モノマー	TMPTA 6%	TMPTA 6%	TMPTA 6%	BMEXS-MA 15%
感光性ポリマー	ポリマー1 9%	ポリマー1 9%	ポリマー2 9%	
光重合開始剤	MTPMP 1.7%	MTPMP 1.7%	MTPMP 1.7%	MTPMP 1.7%
	EPA 0.2%	EPA 0.2%	EPA 0.2%	EPA 0.2%
紫外線吸収剤	スダシ 0.1%	スダシ 0.1%	スダシ 0.1%	スダシ 0.1%
増感剤	DET 3%	DET 3%	DET 3%	DET 3%
有機溶媒	γ -BL 3%	γ -BL 3%	γ -BL 3%	γ -BL 3%
屈折率	1.56	1.56	1.53	1.56
無機微粒子	77%	77%	77%	77%
組 成	SiO ₂ 16%	SiO ₂ 36%	SiO ₂ 36%	SiO ₂ 14%
	B ₂ O ₃ 24%	B ₂ O ₃ 16%	B ₂ O ₃ 16%	BaO 11%
	Li ₂ O 7%	Li ₂ O 11%	Li ₂ O 2%	B ₂ O ₃ 18%
	BaO 3%	BaO 4%	BaO 4%	Bi ₂ O ₃ 22%
	ZnO 17%	Al ₂ O ₃ 6%	Al ₂ O ₃ 6%	ZnO 9%
	MgO 4%	ZnO 5%	ZnO 5%	CaO 3%
	CaO 3%		K ₂ O 9%	
球形率	90個数% 平均粒子径 4.1 μ m	90個数% 平均粒子径 2.9 μ m	92個数% 平均粒子径 2.5 μ m	92個数% 平均粒子径 5.0 μ m
屈折率	1.58	1.58	1.53	1.75
パターン特性	◎	◎	○	x

【0109】表中の略称に関して、次に示す。

(ポリマー1～2の構造中の数字は、それぞれのモノマーの構成モル比を示す)

TMPTA : トリメチロールプロパントリアクリレート

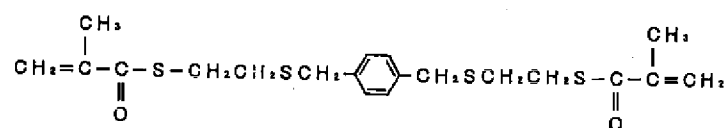
TBPMA : トリプロモフェニルメタクリレート

TBB-ADA : テトラプロモビスフェノールAジアクリレート

BMEXS-MA :

【0110】

【化2】

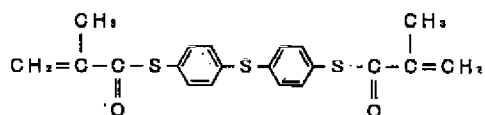


【0111】MPS-MA :

【0113】

【0112】

【化3】



PVA : ポリビニルアルコール

スダン : アゾ系染料、C₂₄H₂₀N₄OD-50 : ベンゾフェノン系染料(ユビナールD-50) C₁₃H₁₀O₅MTPMP : 2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-
モルホリノプロパン-1

EPA : p-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル

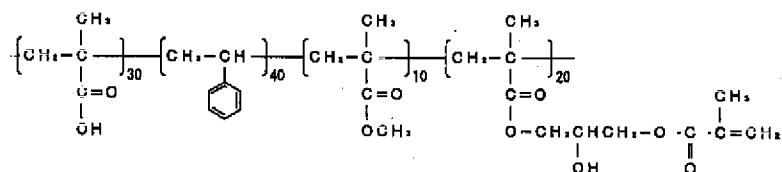
DET : 2,4-ジエチルチオキサントン

γ-BL : γ-ブチロラクトン

ポリマー1 :

【0114】

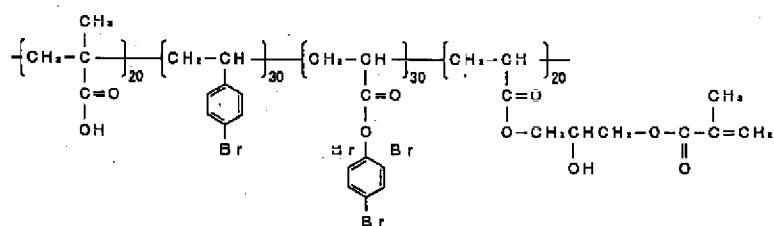
【化4】



【0115】ポリマー2 :

【化5】

【0116】



【0117】

度の隔壁を簡便な工程で形成できる。

【発明の効果】本発明の感光性ペーストによって、高精

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H025 AA02 AA03 AB14 AB20 AC01

AD01 BC13 BC42 BC85 BC93

CC02 CC20 FA29

5C040 GF18 KA10 KB29 MA26